

D 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/079334 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09D 175/16,
5/02, C08G 18/80, 18/08, 18/78, 18/62

(74) Anwalt: MÜNCH, Volker; Lintorfer Str. 10 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03176

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AI., AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, IM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2002 (21.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 15 505.0 29. März 2001 (29.03.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILKE, Guido [DE/DE]; Strassburger Weg 69, 48151 Münster (DE); RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens). auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS, WHICH CAN BE HARDENED THERMALLY AND BY USING ACTINIC RADIATION, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE WÄSSRIGE DISPERSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions, which can be hardened thermally and by using actinic radiation, containing: (I) liquid, highly viscous and/or solid particles that are dimensionally stable under storage and application conditions. Said particles contain: (IA) a binding agent that does not contain any carbon-carbon double bonds, which can be activated with actinic radiation, containing at least one (meth)acrylate copolymer having, in the statistical mean, at least one isocyanate-reactive functional group and at least one dispersed functional group per molecule. and; (IB) at least one blocked polyisocyanate. The aqueous dispersions also contain: (II) liquid, highly viscous and/or solid particles, which are dimensionally stable under storage and application conditions. Said particles contain at least one polyurethane (II) having at least one isocyanate-reactive functional group, at least one functional group with at least one bond that can be activated with actinic radiation and at least one dispersing functional group. Lastly, the aqueous dispersions contain: (III) at least one unsaturated constituent, which does not contain any isocyanate-reactive functional groups and which, in the statistical mean, contains more than one carbon-carbon double bond per molecule, which can be activated with actinic radiation. The invention also relates to a method for producing the aqueous dispersions and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Thermisch und mit aktinischer Strahlung wässrige Dispersionen, enthaltend; (I) flüssige und/oder hochviskose feste, unter flüssige, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, enthaltend (IA) ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer dispergierenden funktionellen Gruppe im Molekül, und (IB) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat; (II) flüssige, hochviskose und/oder feste, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, enthaltend mindestens ein Polyurethan (II) mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, mindestens einer funktionellen Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung sowie mindestens einer dispergierenden funktionellen Gruppe, sowie (III) mindestens einen ungesättigten Bestandteil, der frei ist von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül enthält; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 02/079334 A1

BEST AVAILABLE COPY



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare wäßrige Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- Die vorliegende Erfindung betrifft neue, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare wäßrige Dispersionen, insbesondere Pulverslurries. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Dispersionen, insbesondere Pulverslurries.
- 5 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Dispersionen, insbesondere der Pulverslurries, als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.
- 15 Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Dispersionen, insbesondere der Pulverslurries, als Klarlacke und als farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Klarlackierungen, ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder
- 20 effektgebenden Beschichtungen und Kombinationseffektschichten auf den Gebieten der Kraftfahrzeugerstickierung, Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und Beschichtung oder Imprägnierung von elektrotechnischen Bauteilen, der Lackierung von Möbeln, Fenstern,
- 25 Türen und Bauwerken im Innen- und Außenbereich.

Unter aktinischer Strahlung ist hier und im folgenden elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV- Strahlung, und Korpuskularstrahlung

30 wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Die kombinierte Härtung durch Hitze und aktinische Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet. Demgemäß werden hier und im folgenden die in Rede stehenden neuen Pulverslurries, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen als Dual-Cure-
5 Pulverslurries, -Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen bezeichnet.

Hier und im folgenden ist unter einer Kombinationseffektschicht eine Lackierung zu verstehen, die in einer farb- und/oder effektgebenden
10 Beschichtung mindestens zwei Funktionen erfüllt. Funktionen dieser Art sind insbesondere der Schutz vor Korrosion, die Haftvermittlung, die Absorption mechanischer Energie und die Farb- und/oder Effektgebung. Vor allem dient die Kombinationseffektschicht der Absorption mechanischer Energie sowie der Farb- und/oder Effektgebung zugleich;
15 sie erfüllt also die Funktionen einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung und einer Basislackierung. Vorzugsweise hat die Kombinationseffektschicht darüber hinaus noch Korrosionsschutzwirkung und/oder haftvermittelnde Wirkung (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New
20 York, 1998, Seiten 49 und 51, »Automobillacke«).

Dual-Cure-Beschichtungsstoffe sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1 bekannt. Die Dual-Cure-Gemische enthalten zwingend Bestandteile, wie z. B. (Meth)Acrylatcopolymerisate, die neben
25 isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen obligatorisch (Meth)Acryloylgruppen aufweisen, und Bestandteile, wie z. B. (Meth)Acrylatcopolymerisate, die neben komplementären freien Isocyanatgruppen ebenfalls obligatorisch (Meth)Acryloylgruppen aufweisen. Außerdem können sie (Meth)Acrylatcopolymerisate enthalten,
30 die frei von (Meth)Acryloylgruppen sind, indes isocyanatreaktive Gruppen aufweisen. Darüber hinaus beschreibt die deutsche Patentanmeldung eine

Vielzahl von Alternativen zu diesen Komponenten, die allesamt als gleichwirkend dargestellt werden. So können beispielsweise anstelle der (Meth)Acrylatcopolymerisate, die neben isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen obligatorisch (Meth)Acryloylgruppen aufweisen, die analogen Urethan(meth)acrylate verwendet werden. Außerdem wird nicht angegeben, welche Glasübergangstemperaturen T_g die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die frei von (Meth)Acryloylgruppen sind, haben sollen.

- 10 Die bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe können auf wässriger oder lösemittelhaltiger Basis bestehen. Handelt es sich um wässrige Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, müssen Maßnahmen getroffen werden, um die Wasserverdünnbarkeit der Bindemittel zu gewährleisten. Bevorzugt werden zur Erzielung einer ausreichenden Wasserverdünnbarkeit Emulgatoren, besonders bevorzugt nichtionische Emulgatoren, eingesetzt.
- 15 Dual-Cure-Pulverslurries werden jedoch nicht beschrieben.

Es wird zwar angegeben, daß die bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe Beschichtungen mit sehr guter Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit, hoher Kratzfestigkeit sowie guter und rascher Schleifbarkeit ergeben und in dieser Hinsicht den Anforderungen an eine Mehrschichtlackierung auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung, genügen sollen. Darüber hinaus sollen die Beschichtungen frei von Rißbildungen sein und eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen. Insgesamt sollen sie ein einwandfreies optisches Aussehen zeigen. Wie jedoch dieses Eigenschaftsprofil im einzelnen eingestellt und optimiert werden kann und welche der praktisch zahllosen Alternativen, die sich aus mehreren Listen herleiten lassen, am besten funktionieren, wird weder in der Beschreibung

25

30 noch anhand eines Beispiels konkretisiert.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170 ist ein Dual-Cure-Klarlack für ein Naß-in-naß-Verfahren bekannt, bei dem man eine Schicht aus einem Basislack mit einem Klarlack überschichtet, wonach man die resultierende Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen mit
5 aktinischer Strahlung bestrahlt. Der Klarlack enthält, bezogen auf seinen Festkörper, 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren
10 Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung von aktinischer Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B).

15 Vorzugsweise enthält das System A) ein hydroxyfunktionelles Acrylatbindemittel, dessen Glasübergangstemperatur jedoch nicht näher spezifiziert wird. Somit kann der Fachmann der internationalen Patentanmeldung nichts über die Bedeutung dieses Parameters für die Einstellung der Kratzfestigkeit und anderer wichtiger
20 anwendungstechnischer Eigenschaften, wie die Chemikalienbeständigkeit, von Klarlackierungen insbesondere in den Schattenzonen von komplex geformten dreidimensionalen Substraten entnehmen.

25 Das durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbare System B) kann ein hexafunktionelles, aliphatisches Urethanacrylat eines theoretischen Molgewichts von 1.000 enthalten.

Als Vernetzungsmittel für das System A) können blockierte
30 cycloaliphatische oder aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat, sowie

Polyisocyanate auf dieser Basis verwendet werden. Die Steuerung der Glasübergangstemperatur T_g der Klarlackierungen über den Einsatz von weichen, flexibilisierenden Segmenten wird jedoch nicht erwähnt, und es wird in dieser Hinsicht nicht zwischen den angegebenen blockierten Polyisocyanaten unterschieden.

Die bekannten Dual-Cure-Klarlacke können als wäßrige Emulsionen vorliegen. Dabei kann der emulgierte Zustand durch Zusatz externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich bei den Systemen A) und/oder B) um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen, enthalten. Indes handelt es sich hierbei nicht um Pulverslurries, sondern um disperse Systeme, bei denen eine flüssige in einer anderen flüssigen Phase verteilt ist, mit der sie nicht mischbar ist (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 190, »Emulsionen«).

Die bekannten Dual-Cure-Klarlacke sollen Klarlackierungen mit hervorragenden optisch-ästhetischen Eindruck liefern. Bei ihrer Herstellung soll es nicht zum Abfließen an senkrechten Flächen kommen.

Die Klarlackierungen sollen eine reduzierte Anfälligkeit gegen Chemikalien und Verkratzungen, insbesondere gegen Säure und Waschverkratzungen, aufweisen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1 ist eine strukturviskose Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry bekannt, die feste sphärische Partikel einer mittleren Teilchengröße von 0,8 bis 20 μm und einer maximalen Teilchengröße von 30 μm enthält, wobei die Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry einen Gehalt an Ionen bildenden Gruppen von 0,05 bis 1 meq/g, einen Gehalt an Neutralisationsmitteln von 0,05 bis 1 meq/g und eine Viskosität von (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von 1000

s⁻¹, (ii) 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10 s⁻¹ und (iii) 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von 1 s⁻¹ aufweist.

Die bekannte Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry kann als fakultative Bestandteile Polyacrylate als thermisch härtbare Bindemittel enthalten. Es wird nicht angegeben, welche Glasübergangstemperatur T_g die Polyacrylate in einzelnen haben sollen.

Als Vernetzungsmittel für die thermische Härtung können blockierte Polyisocyanate verwendet werden. Die Steuerung der Glasübergangstemperatur T_g der Klarlackierungen über den Einsatz von weichen, flexibilisierenden Segmenten wird jedoch nicht erwähnt, und es wird in dieser Hinsicht auch nicht zwischen den angegebenen blockierten Polyisocyanaten unterschieden.

15

Als Bindemittel, die mit aktinischer Strahlung härtbar sind, können unter anderem Urethanacrylate eingesetzt werden. Über die Acrylatfunktionalität werden keine Angaben gemacht. Außerdem wird die Steuerung der Glasübergangstemperatur T_g der Klarlackierungen über den Einsatz von hartmachenden Segmenten in den Urethanacrylaten ebenfalls nicht erwähnt. Die bevorzugten Bindemittel sind indes Acrylatharze, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten.

Die bekannte Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry kann in einfacher Weise hergestellt werden und hat ein sicheres Applikationsverhalten hinsichtlich Kochern bei den geforderten Filmschichtstärken von 40-50 µm auch ohne Zuhilfenahme von organischen Lösemitteln. Die hieraus hergestellten Klarlackierungen weisen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf. So haften sie fest auf alle üblichen und bekannten Basislackschichten oder grundierten oder ungrundierten Substraten. Sie

30

sind von hohem Glanz, kratzfest, glatt, witterungsbeständig und frei von Störungen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1 ist ebenfalls eine
5 Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry bekannt, die Bestandteile, die funktionelle Gruppen (A) enthalten, die sie mit aktinischer Strahlung härtbar machen, und Bestandteile, die komplementäre funktionelle Gruppen (B), insbesondere Epoxidgruppen, enthalten, die sie thermisch härtbar machen, im Gewichtsverhältnis von 50 : 1 bis 1 : 50 enthalten.

10

Als thermisch härtbare Bindemittel können unter anderem Polyacrylate, insbesondere epoxidgruppenhaltige, verwendet werden.

Als mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel können unter anderem
15 Urethanacrylate eingesetzt werden. Über deren Funktionalität und Struktur wird indes nichts ausgesagt. Darüber hinaus enthält die bekannte Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry Vernetzungsmittel, insbesondere ein carboxylgruppenhaltiges. Es können blockierte Polyisocyanate mitverwendet werden. Die Steuerung der Glasübergangstemperatur T_g
20 der Klarlackierungen über den Einsatz von weichen, flexibilisierenden Segmenten wird jedoch nicht erwähnt, und es wird in dieser Hinsicht auch nicht zwischen den angegebenen blockierten Polyisocyanaten unterschieden.

25 Darüber hinaus kann die bekannte Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry als fakultative Bestandteile oligomere und polymere thermisch härtbare Reaktiverdünner enthalten. Geeignet sind unter anderem Polyacrylate mit einer Glasübergangstemperatur T_g von -35 bis $+85^\circ\text{C}$, einer Säurezahl von 0 bis 35 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 40 bis 240 mg KOH/g.

30

Auch diese bekannte Dual-Cure-Pulverklarlack-Slurry weist ein sicheres Applikationsverhalten hinsichtlich Kochern bei Filmschichtstärken von 30-50 μm auf. Die Klarlackierungen weisen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf. So haften sie fest auf allen
5 üblichen und bekannten Basislackschichten oder grundierten und ungrundierten Substraten. Sie sind von hohem Glanz, glatt, kratzfest, witterungsbeständig und frei von Störungen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 799 A 1 ist ein Dual-
10 Cure-Beschichtungsstoff bekannt, der zwingend

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

15 (a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls

(a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im Bestandteil
20 (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

und

(a2) mindestens einen Bestandteil mit
25

(a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und

(a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil
30 (a1) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

sowie gegebenenfalls

(a3) mindestens einen Photoinitiator,

5

(a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

(a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch
härtbaren Reaktivverdünner,

10

(a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder

(a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,

15 enthalten; mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff mindestens einen
thermisch härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1)
keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist.

Der Dual-Cure-Beschichtungsstoff kann als Klarlack eingesetzt werden
20 und kann bei der geeigneten Wahl seiner Bestandteile auch eine Dual-
Cure-Pulverslurry sein.

Als Bestandteil (a1) kann unter anderem ein Urethan(meth)acrylat
verwendet werden. Es können aber auch hydroxylgruppenhaltige
25 Urethan(meth)acrylate (a1) eingesetzt werden.

Bei dem zwingend vorhandenen Bestandteil (a2) handelt es sich
insbesondere um ein Isocyanatoacrylat mit freien Isocyanatgruppen, wie
es beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A
30 1 beschrieben wird.

Darüber hinaus kann das Dual-Cure-Gemisch noch thermisch härtbare (Meth)Acrylatcopolymerisate (a7) enthalten, zu denen allerdings zahlreiche Alternativen angegeben werden. Außerdem werden die thermisch härtbaren (Meth)Acrylatcopolymerisate (a7) weder hinsichtlich
5 ihrer Zusammensetzung, ihrer Glasübergangstemperatur Tg und ihres Gehalts an reaktiven funktionellen Gruppen für die thermische Vernetzung näher charakterisiert.

Desweiteren kann der Dual-Cure-Beschichtungsstoff unter anderem
10 blockierte Polyisocyanate als Bestandteil (a7) enthalten. Es wird nicht darauf hingewiesen, daß aus den zahlreichen vorgeschlagenen blockierten Polyisocyanaten, diejenigen ausgewählt werden sollen, die mindestens ein weiches, flexibilisierendes Segment als Molekülbaustein enthalten.

15

Die mit Hilfe der bekannten Dual-Cure-Klarlacke hergestellten Klarlackierungen weisen eine gute Kratzfestigkeit, Zwischenschichthaftung, Witterungsstabilität und Chemikalienstabilität sowie ein hervorragendes optisches Eigenschaftsprofil auf.

20

Ein vergleichbarer Dual-Cure-Beschichtungsstoff ist aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 801 A 1 bekannt. Was die thermisch härtbaren (Meth)Acrylatcopolymerisate betrifft, wird lediglich angegeben, daß ihre Menge im allgemeinen 40 Gew.-%, bezogen auf den
25 Beschichtungsstoff, nicht überschreiten soll. Der bekannte Dual-Cure-Beschichtungsstoff wird zur Herstellung von mehrschichtigen Klarlackierungen verwendet, die hochkratzfest, witterungsstabil, vergilbungsfrei, hart, flexibel und von Oberflächenstörungen frei sind, auf allen Substraten sowie innerhalb der Klarlackierungen eine hohe Haftung
30 aufweisen und sich in der für einen hervorragenden optischen Gesamteindruck notwendigen hohen Schichtdicke herstellen lassen. Zu

diesem Zweck wird eine Schicht aus dem Dual-Cure-Beschichtungsstoff mit einer weiteren Schicht aus dem Dual-Cure-Beschichtungsstoff, der Nanopartikel enthält, überschichtet, wonach man die beiden Schichten gemeinsam aushärtet. Dieses Verfahren ist aber vergleichsweise
5 aufwendig.

Die bisher bekannten Dual-Cure-Pulverslurries enthalten keine wäßrigen Polyurethandispersionen, die Hydroxylgruppen, blockierte Isocyanatgruppen olefinisch ungesättigte Gruppen sowie dispergierende
10 ionische Gruppen enthalten.

In den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 47 054.5 und DE 199 47 054.5 wird eine wäßrige Dual-Cure-Polyurethandispersion und eine Dual-Cure-Pulverslurry beschrieben, die
15 Hydroxylgruppen, blockierte Isocyanatgruppen, olefinisch ungesättigte Gruppen sowie dispergierende ionische Gruppen enthält. Die wäßrige Polyurethandispersion enthält aber keine der vorstehend beschriebenen bekannten Dual-Cure-Pulverslurries und keine Urethan(meth)acrylate.

20 Die bisher bekannten wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen und Dual-Cure-Pulverslurries und die hieraus hergestellten Beschichtungen weisen ein durchaus vorteilhaftes Eigenschaftprofil auf, das es zu erhalten gilt.

Die bekannten Dual-Cure-Pulverslurries zeigen aber im kontinuierlichen
25 Lackierprozeß, wie er beispielsweise im Durchlaufbetrieb in der Lackieranlage einer Kraftfahrzeugfabrik durchgeführt wird, gewisse Schwächen. In diesen Lackieranlagen werden die applizierten Dual-Cure-Pulverslurry-Schichten auf den Karosserien zunächst bei höheren Temperaturen getrocknet und thermisch gehärtet, wonach sie unmittelbar
30 anschließend möglichst ohne wesentliche Abkühlung mit UV-Strahlung gehärtet werden.

- Da die Karosserien komplex geformte dreidimensionale Substrate darstellen, weisen sie zahlreiche Schattenzonen, wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneldungen oder Kanten, auf.
- 5 Die optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit UV-Strahlung ist aber apparativ und regeltechnisch sehr aufwendig und zeitraubend, weil hierbei zusätzlich Punkt-, Kleinflächen- und Rundumstrahler verbunden mit automatischen Bewegungseinrichtungen verwendet werden müssen.
- 10 Wird aber auf eine optimale Ausleuchtung verzichtet, mußte bisher in Kauf genommen werden, daß die resultierenden Beschichtungen oder Lackierungen in den Schattenzonen ein unbefriedigendes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil haben. Insbesondere
- 15 erreichen sie nicht die Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit der vollständig gehärteten Beschichtungen oder Lackierungen außerhalb der Schattenzonen. Dies kann nicht nur bei der späteren Nutzung der Kraftfahrzeuge Probleme bereiten, sondern bereits beim weiteren Lackierprozeß in der Lackieranlage und bei dem weiteren Herstellprozeß,
- 20 beispielsweise beim Einbau von Sitzen, Türen, Fenstern, elektrischen Teilen und Motoren in die lackierten Karosserien. Hierbei kann es leicht zur Schädigung der Lackierungen durch mechanische und chemische Einwirkung kommen.
- 25 Die vorstehend geschilderten Probleme treten auch bei den Dual-Cure-Dichtungsmassen und Klebstoffen des Standes der Technik und den hieraus hergestellten Dichtungen und Klebschichten auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Dual-Cure-Dispersionen,

30 insbesondere Dual-Cure-Pulverslurries, bereitzustellen, die einfach herstellbar sind und ein hervorragendes Applikationsverhalten haben. Die

neuen Dual-Cure-Dispersionen sollen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, wie Klarlackierungen, ein- oder mehrschichtige farb- und/oder effektgebende Beschichtungen und Kombinationseffektschichten, liefern, die das anwendungstechnische
5 Eigenschaftsprofil der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen des Standes der Technik aufweisen, wenn nicht gar übertreffen. Auf und in komplex geformten dreidimensionalen Substraten sollen sie insbesondere im Durchlaufbetrieb auch bei nicht optimaler, insbesondere nicht vollständiger, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung
10 ein gutes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil, insbesondere was die Kratzfestigkeit und die Chemikalienfestigkeit betrifft, aufweisen, so daß die Härtung mit aktinischer Strahlung apparativ und meß- und regeltechnisch vereinfacht und die Prozesszeit verkürzt werden können.

15 Demgemäß wurden die neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Dispersionen gefunden, enthaltend

(I) flüssige, hochviskose und/oder feste, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, enthaltend

20

(I A) ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens
25 einer dispergierenden funktionellen Gruppen im Molekül, und

= (A)

(I B) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat;

= (B)

30 (II) flüssige, hochviskose und/oder feste, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, enthaltend

mindestens ein Polyurethan (II) mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, mindestens einer funktionellen Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung sowie mindestens einer dispergierenden funktionellen Gruppe,

sowie

(II) mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil, der frei ist von Isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül enthält

Im Hinblick auf den Stand der Technik es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe der neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen, insbesondere der neuen Dual-Cure-Pulverslurries, gelöst werden konnte.

Vor allem war es überraschend, daß die neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen, insbesondere die neuen Dual-Cure-Pulverslurries, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, wie Klarlackierungen, ein- oder mehrschichtige, farb- und/oder effektgebende Beschichtungen und Kombinationseffektschichten, lieferten, die das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen des Standes der Technik aufwiesen, wenn nicht gar übertrafen.

Noch mehr überraschte, daß sie auf und in komplex geformten dreidimensionalen Substraten - insbesondere im Durchlaufbetrieb auch bei nicht optimaler, insbesondere nicht vollständiger, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung - Beschichtungen, Klebschichten

und Dichtungen lieferten, die ein gutes anwendungstechnisches Eigenschaftprofil, insbesondere was die Kratzfestigkeit und die Chemikalienfestigkeit betraf, aufwiesen, so daß die Härtung mit aktinischer Strahlung apparativ und meß- und regeltechnisch vereinfacht
5 und die Prozesszeit verkürzt werden konnten.

Insbesondere überraschte die breite Anwendbarkeit der neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen, insbesondere der Dual-Cure-Pulverslurries, auf den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten.

10

Die neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen enthalten die Partikel (I) und (II).

Die Partikel (I) sind flüssig, fest und/oder hochviskos sowie unter
15 Lagerungs- unter Anwendungsbedingungen dimensionstabil. In den neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen kann nur eine Art (flüssige, fest oder hochviskos) vorliegen, oder es können können zwei Arten (flüssig und fest; flüssig und hochviskos oder hochviskos und fest) oder alle drei Arten von Partikeln (I) nebeneinander vorliegen. Vorzugsweise sind die Partikel
20 (I) hochviskos und/oder fest, insbesondere fest.

Desgleichen sind die Partikel (II) sind flüssig, fest und/oder hochviskos sowie unter Lagerungs- unter Anwendungsbedingungen dimensionstabil. In den neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen kann nur eine Art
25 (flüssige, fest oder hochviskos) vorliegen, oder es können können zwei Arten (flüssig und fest; flüssig und hochviskos oder hochviskos und fest) oder alle drei Arten von Partikeln (II) nebeneinander vorliegen. Vorzugsweise sind die Partikel (II) hochviskos und/oder fest, insbesondere fest.

30

In der neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen wiederum können unterschiedliche Arten von Partikeln (I) und (II) nebeneinander vorliegen. Beispielsweise können

- 5 - flüssige Partikel (I) mit flüssigen, festen und/oder hochviskosen Partikeln (II),
- hochviskose Partikel (I) mit flüssigen, festen und/oder hochviskosen Partikeln (II) oder
- feste Partikel (I) mit flüssigen, festen und/oder hochviskosen
- 10 Partikeln (II)

kombiniert werden. Weitere Kombinationsmöglichkeiten kann der Fachmann leicht herleiten, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden muß. Demnach umfassend die neuen wäßrigen Dual-Cure-
15 Dispersionen sowohl neue wäßrigen Dual-Cure-Emulsionen und neue Dual-Cure-Pulverslurries.

Vorzugsweise werden feste und/oder hochviskose, insbesondere feste, Partikel (I) mit festen und/oder hochviskosen, insbesondere festen,
20 Partikeln (II) kombiniert. In diesem Falle handelt es sich bei den neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen um die neuen Dual-Cure-Pulverslurries. Im folgenden wird die Erfindung anhand der neuen Dual-Cure-Pulverslurries beispielhaft erläutert. Das in diesem Zusammenhang Gesagte gilt indes auch für die neuen Dual-Cure-Dispersionen und
25 Emulsionen sinngemäß.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „hochviskos“, daß sich die Partikel (I) und (II) unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von Pulverslurries im wesentlichen wie
30 feste Partikel verhalten.

Die Partikel (I) und (II) sind außerdem dimensionsstabil. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „dimensionsstabil“, daß die Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von wäßrigen Dispersionen oder Pulverslurries weder
5 agglomerieren noch in kleinere Partikel zerfallen, sondern auch unter dem Einfluß von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren.

Vorzugsweise sind die neuen Dual-Cure-Pulverslurries frei von
10 organischen Lösemitteln. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 10 Gew.-%, bevorzugt < 5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1 Gew.-% haben. Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

15 Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der festen Partikel (I) und (II) bei 0,8 bis 20 µm, und besonders bevorzugt bei 3 bis 15 µm. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Partikel haben einen
20 Teilchendurchmesser \leq dem Medianwert und 50% der Partikel einen Teilchendurchmesser \geq dem Medianwert.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries mit Partikeln (I) und (II) mit derartigen mittleren Teilchengrößen weisen ein besseres Applikationsverhalten auf
25 und zeigen bei den applizierten Filmstärken von > 30 µm, wie sie derzeit in der Automobilindustrie bei der Endlackierung von Automobilen praktiziert werden, eine - wenn überhaupt - nur geringe Neigung zu Kockern und zum „mudcracking“.

30 Die Teilchengröße findet ihre obere Begrenzung dann, wenn die Partikel (I) und (II) aufgrund ihrer Größe beim Einbrennen nicht mehr vollständig

verlaufen können, und damit der Filmverlauf negativ beeinflusst wird. In Fällen geringerer Ansprüche an das Aussehen kann sie jedoch auch höher liegen. Als Obergrenze werden 30 µm für sinnvoll erachtet, da ab dieser Teilchengröße mit einer Verstopfung der Sprühdüsen und
5 Förderaggregate der hochempfindlichen Applikationsapparaturen zu rechnen ist.

Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen bevorzugten Teilchengrößen auch ohne Zuhilfenahme von zusätzlichen externen
10 Emulgatoren erhalten, wenn die Partikel (I) und (II) einen Gehalt an dispergierenden funktionellen Gruppen, insbesondere an Ionen bildenden Gruppen, entsprechend einer mittleren Säurezahl oder Amin-Zahl von 5 bis 100 und insbesondere 10 bis 60 mg KOH/g Festkörper, haben.

15 Es wird vorzugsweise ein niedriger Gehalt solcher Gruppen angestrebt, da bei der Härtung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries freie Gruppen dieser Art im Film zurückbleiben und diese die Festigkeit gegenüber Umweltstoffen und Chemikalien vermindern können. Andererseits muß der Gehalt an dispergierenden funktionellen Gruppen, insbesondere an Ionen
20 bildenden Gruppen bzw. ionischen Gruppen, noch genügend hoch sein, um die gewünschte Stabilisierung zu gewährleisten.

Die Ionen bildenden Gruppen werden mit Hilfe von Neutralisationsmitteln vorzugsweise zu 100% neutralisiert oder auch nur zu < 100%
25 teilneutralisiert.

Als Anionen bildende Gruppen kommen Säuregruppen wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel Basen, wie Alkalimetallhydroxide,
30 Ammoniak oder Amine verwendet. Alkalimetallhydroxide sind nur in beschränktem Maße einsetzbar, da die Alkalimetallionen beim Einbrennen

nicht flüchtig sind und durch ihre Unverträglichkeit mit organischen Stoffen den Film trüben und zu Glanzverlusten führen können. Daher sind Ammoniak oder Amine bevorzugt. Im Falle von Aminen werden wasserlösliche tertiäre Amine bevorzugt. Beispielhaft seien N,N-Dimethylethanolamin oder Aminomethylpropanolamin (AMP) genannt.

Als Kationen bildende Gruppen kommen primäre, sekundäre oder tertiäre Amine in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel insbesondere niedermolekulare organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure verwendet.

Für den bevorzugten Einsatz der neuen Dual-Cure-Pulverslurries als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe oder -Dichtungsmassen werden Säuregruppen als Ionen bildende Gruppen bevorzugt, da die hieraus hergestellten Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen in der Regel eine bessere Resistenz gegen Vergilbung aufweisen als die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die aus den neuen Dual-Cure-Pulverslurries auf der Basis von Partikeln (I) und (II) mit kationischen Gruppen hergestellt werden.

Doch kationische Partikel (I) und (II) mit in Kationen überführbaren Gruppen wie Aminogruppen sind prinzipiell ebenfalls verwendbar, sofern das Einsatzgebiet deren typische Nebeneigenschaften wie ihre Neigung zur Vergilbung verkraftet.

Der erste wesentliche Bestandteil der neuen Dual-Cure-Pulverslurries sind die Partikel (I).

Die Partikel (I) enthalten ein Bindemittel (I A), das frei von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ist, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "frei von

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen", daß die betreffenden Bindemittel (I A) keine oder nur technisch bedingte Spuren solcher Doppelbindungen aufweisen.

- 5 Das Bindemittel (I A) enthält mindestens ein, vorzugsweise mindestens zwei, (Meth)Acrylatcopolymerisat(e) (I A) mit im statistischen Mittel mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und mindestens einer, vorzugsweise mindestens
- 10 zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier dispergierende den funktionellen Gruppen, insbesondere Ionen bildenden Gruppen, im Molekül.

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind hier

15 und im folgenden Thiol-, Hydroxyl- und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

Beispiele geeigneter Ionen bildender Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, von denen die Säuregruppen bevorzugt verwendet

20 werden.

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A) oder die Mischung aus mindestens zwei (Meth)Acrylatcopolymerisaten (I A) kann eine Glasübergangstemperatur T_g von -40 bis $+80$ °C aufweisen.

25

Wird nur ein (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A) eingesetzt, kann es im angegebenen Temperaturbereich eine niedrige oder eine hohe Glasübergangstemperatur T_g aufweisen. Vorzugsweise weist das (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A) eine niedrige Glasübergangstemperatur

30 T_g , bevorzugt unterhalb der Raumtemperatur, insbesondere unterhalb 0 °C, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Bindemittel (I A) mindestens ein, insbesondere ein, (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 1) und mindestens ein, insbesondere ein, (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 2) oder
5 das Bindemittel besteht aus diesen (Meth)Acrylatcopolymerisaten (I A 1) und (I A 2).

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 1) weist im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt
10 mindestens drei und insbesondere mindestens vier isocyanatreaktive funktionelle Gruppe(n) im Molekül und eine Glasübergangstemperatur T_g unterhalb der Raumtemperatur, vorzugsweise unterhalb 0, bevorzugt unterhalb -5, besonders bevorzugt unterhalb -10, ganz besonders bevorzugt unterhalb -15 und insbesondere unterhalb -20°C auf.

15

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 2) weist mit im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier isocyanatreaktive funktionelle Gruppe(n) im Molekül und eine Glasübergangstemperatur T_g
20 oberhalb der Raumtemperatur, vorzugsweise oberhalb 30, vorzugsweise oberhalb 32, bevorzugt oberhalb 35, besonders bevorzugt oberhalb 40, ganz besonders bevorzugt oberhalb 42 und insbesondere oberhalb 45°C auf.

25 Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen zur Verwendung in den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (I A 1) und (I A 2) sind die vorstehend beschriebenen. Dabei können die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und (I A 2) unterschiedliche oder gleiche isocyanatreaktive Gruppen oder Kombinationen von isocyanatreaktiven Gruppen enthalten, wobei die
30 Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (I A 1) einerseits und den

(Meth)Acrylatcopolymerisaten (I A 2) andererseits gleich oder verschieden sein kann. Beispielsweise können die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) Hydroxylgruppen und die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 2) sekundäre und/oder primäre Aminogruppen enthalten. Zahlreiche weitere Permutationen sind hier denkbar, die der Fachmann in einfacher Weise herleiten kann, so daß hier nicht im Detail darauf eingegangen werden muß.

Vorzugsweise werden Hydroxylgruppen eingesetzt.

10

Der Gehalt der (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und (I A 2) an Hydroxylgruppen kann breit variieren. Die Untergrenze ergibt sich aus der Maßgabe, daß mindestens eine Hydroxylgruppe in den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (I A 1) und (I A 2) enthalten sein muß.

15 Vorzugsweise liegt die Hydroxylzahl bei 50 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250, bevorzugt 100 bis 220, besonders bevorzugt 120 bis 200, ganz besonders bevorzugt 140 bis 190 und insbesondere 150 bis 185 mg KOH/g.

20 Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und (I A 2) weisen vorzugsweise eine Säurezahl von 3 bis 70, bevorzugt 3 bis 65, besonders bevorzugt 5 bis 60, ganz besonders bevorzugt 7 bis 55, insbesondere 10 bis 50 und speziell 12 bis 45 mg KOH/g auf. Es ist möglich, daß eines der (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) oder (I A 2) eine Säurezahl von 0 oder
25 nahe 0 mg KOH/g aufweisen kann, wogegen das andere (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 2) oder (I A 1) eine Säurezahl > 0 mg KOH/g hat, solange das säuregruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A) von dem säuregruppenhaltigen mit dispergiert wird. Vorzugsweise haben die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und (I A 2) die gleiche oder
30 in etwa die gleiche Säurezahl.

Das Gewichtsverhältnis von (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 1) zu (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A 2) kann von Bindemittel (I A) zu Bindemittel (I A) breit variieren. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von (I A 1) zu (I A 2) bei 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 8 bis 8 : 1, besonders bevorzugt 1 : 6 bis 6 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 4 bis 4 : 1 und insbesondere 1 : 2 bis 2 : 1.

Es ist ein besonderer Vorteil der Partikel (I), daß die vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und (I A 2) auch einzeln als Bindemittel (I A) eingesetzt werden können, ohne daß hierbei eine Verringerung des erfindungsgemäß bezweckten vorteilhaften technischen Effekts für die neuen Dual-Cure-Pulverslurries zu befürchten wäre. Denn es ist noch ein weiterer ganz besonderer Vorteil der neuen Dual-Cure-Pulverslurries, daß eine u. U. durch die Wahl des Bindemittels (I A) hervorgerufene ggf. unerwünschte Änderung des Eigenschaftsprofils leicht durch die entsprechende Auswahl der nachstehend beschriebenen blockierten Polyisocyanate (I B), der Partikel (II) und/oder der nachstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Bestandteile (III) kompensiert oder sogar überkompensiert werden kann.

20

Die vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A), inklusive der (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und (I A 2), werden durch radikalische Copolymerisation von mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier unterschiedlichen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) hergestellt.

25

Bei einem der Monomeren (a) handelt es sich um ein olefinisch ungesättigtes Monomer (a1), durch das isocyanatreaktive funktionelle Gruppen in die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A) eingeführt werden. Bei mindestens einem der weiteren Monomeren (a) handelt es sich im wesentlichen um olefinisch ungesättigte Monomere (a2), die keine

isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen. Diese Monomeren (a2) können frei von reaktiven funktionellen Gruppen sein oder reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, die mit anderen, komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, ausgenommen Isocyanatgruppen, thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a1) sind

- 10 - Hydroxyalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure und Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat oder -ethacrylat; 1,4-
15 Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-
dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern;
- 20 - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- Allylether von Polyolen wie Trimethylolpropanmonoallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Die höherfunktionellen
25 Monomeren (I A1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1)
30 und/oder (I A 2) führen, es sei denn, die

(Meth)Acrylatcopolymerisate (I A 1) und/oder (I A 2) sollen in der Form von vernetzten Mikrogeleilchen vorliegen;

- 5 - Umsetzungsprodukte von alpha,beta-olefinisch Carbonsäuren mit Glycidylestern einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Monomer (a1) das Umsetzungsprodukt von 10 Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 15 Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;
- Allylamin und Crotylamin;
- 20 - Aminoalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat oder N-Methylaminoethylacrylat;
- 25 - Formaldehydaddukte von Aminoalkylestern von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und von alpha,beta-ungesättigten Carbonsäureamiden, wie N-Methylol- und N,N-Dimethylol-aminoethylacrylat, -aminoethylmethacrylat, -acrylamid und -methacrylamid; sowie
- 30 - Acryloxysilangruppen und Hydroxylgruppen enthaltende olefinisch ungesättigte Monomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender

Umsetzung des Zwischenprodukts mit einer alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, oder ihren Hydroxyalkylestem.

- 5 Von diesen Monomeren (a1) sind die Hydroxyalkylester, insbesondere die 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylester der Acrylsäure und Methacrylsäure von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.
- 10 Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a2) sind
- alpha,beta-olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure-
 - 15 mono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, sowie Vinylbenzoesäure (Alle Isomere) und alpha-Methylvinylbenzoesäure (Alle Isomere), insbesondere Acrylsäure
 - 20 und/oder Methacrylsäure;
 - Alkyl- und Cycloalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, -phosphonsäuren und -sulfonsäuren, wie (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-,
 - 25 Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat, -ethacrylat oder -vinylphosphonat oder vinylsulfonat;
 - 30 cycloaliphatische (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-, Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäureester, insbesondere

- Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat, -ethacrylat, -vinylphosphonat oder vinylsulfonat. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropantri(meth)acrylat; oder Pentaerythritetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate oder Crotonate enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (I A2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A) führen, es sei denn, die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A) sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen;
- Allylether von Alkoholen, wie Allylethylether, Allylpropylether oder Allyl-n-butylether, oder von Polyolen, wie Ethylenglykoldiallylether, Trimethylolpropantriallylether oder Pentaerythritetraallyläther. Hinsichtlich der höherfunktionellen Allylether (a2) gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß;
- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- Amide von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-

Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

- 5 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere, wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 10 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol, und Diphenylethylen oder Stilben;
- Nitrile, wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- 15 - Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der
20 Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und
25 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt
30 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7,

der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

Generell gilt, daß die Monomeren (a1) und (a2) so ausgewählt werden, daß das Eigenschaftsprofil der (Meth)Acrylatcopolymerisate (I. A) im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatmonomeren (a1) und (a2) bestimmt wird, wobei die Monomeren (a1) und/oder (a2), die anderen Monomerklassen entstammen, dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit und gezielt variieren. Dabei werden die Monomeren (a) so ausgewählt, daß sich die vorstehend beschriebenen Glasübergangstemperaturen Tg sowie die Hydroxylzahlen und Säurezahlen einstellen.

Die Auswahl der Monomeren (a) kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{n=1}^x \frac{W_n}{T_{g_n}} \quad \sum_n W_n = 1$$

T_g = Glasübergangstemperatur des (Meth)Acrylatcopolymerisats
W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
T_{g_n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer
x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

Methodisch gesehen weist die Copolymerisation keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der Methoden und Vorrichtungen, wie sie üblicherweise für die radikalische Copolymerisation in Lösung oder in
5 Masse in der Gegenwart eines radikalischen Initiators angewandt werden.

Als Beispiele für einsetzbare radikalische Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid;
10 Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination
15 eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben.

20

In den organischen Lösungen oder in Masse werden dann die Monomeren (a) mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Reaktionstemperaturen, die vorzugsweise unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils eingesetzten Monomeren (a) liegen,
25 copolymerisiert.

Beispiele organischer Lösemittel werden in »Paints, Coatings and Solvents«, Dieter Stoye und Werner Freitag (Editoren), Wiley-VCH, 2. Auflage, 1998, Seiten 327 bis 349, beschrieben.

30

Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa
5 eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 6 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere (a)
10 im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomergehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung,
15 unumgesetzt zurückbleiben kann.

Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der
20 Patentschrift DE 1 071 241 B 1, den Patentanmeldungen EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

25 Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist das (Meth)Acrylatcopolymerisat (I A) keinerlei Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die Copolymerisation so geführt, daß eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n , gemessen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als
30 Standard, von ≤ 4 , bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert.

Der Gehalt der Partikel (II) an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln (I A) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Wesentlich ist hierbei die Funktionalität des Bindemittels (I A) hinsichtlich der thermischen Vernetzung, d. h., die Anzahl der in dem Bindemittelgemisch (I A) enthaltenen isocyanatreaktiven Gruppen. Der Fachmann kann daher den Gehalt aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls mit Hilfe einfacher orientierender Versuche leicht ermitteln. Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf die Partikel (I), bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%.

Die Partikel (I) enthalten außerdem mindestens ein blockiertes Polyisocyanat (I B).

15

Als blockierte Polyisocyanate (I B) können alle blockierte Polyisocyanate angewandt werden, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 17 086 A 1 oder DE 196 31 269 A 1, in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 oder in dem amerikanischen Patent US 4, 444,954 A beschrieben werden.

Es ist von Vorteil, wenn die blockierten Polyisocyanate (I B) mindestens ein weiches, flexibilisierendes Segment aufweisen, das als Bestandteil oder Baustein dreidimensionaler polymerer Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigt.

Die weichen, flexibilisierten Segmente sind zweibindige organische Reste.

30

Beispiele geeigneter weicher, flexibilisierender, zweibindiger organischer Reste sind substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 4 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 und insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können.

Beispiele gut geeigneter linearer Alkandiyl-Reste sind Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl, Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, insbesondere Hexamethylen.

15

Beispiele gut geeigneter Alkandiyl-Reste, die in der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten, sind 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder -1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl).

20

Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste sind zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CHR^1)_m-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^1 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome.

25

Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste sind zweiwertige lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherreste haben die allgemeine Formel $-(O-$

30

(CHR²)_o-)_pO-, wobei der Substituent R² = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherreste, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten, genannt.

Des weiteren kommen auch lineare zweibindige Siloxanereste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisatreste oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisatreste, die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste in Betracht.

15

Als Substituenten kommen alle organischen funktionellen Gruppen in Betracht, welche im wesentlichen inert sind, d. h., daß sie keine Reaktionen mit den Bestandteilen der neuen Dual-Cure-Pulverslurries eingehen.

20

Beispiele geeigneter inerte organischer Reste sind Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen, Halogenatome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen.

25 Von den vorstehend beschriebenen zweibindigen organischen Resten sind die Alkandiyl-Reste, die keine cyclischen Gruppen in der Kohlenstoffkette enthalten, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

30 In den blockierten Polyisocyanaten (I B) kann nur eine Art der vorstehend beschriebenen weichen, flexibilisierenden, zweibindigen organischen

Reste vorliegen. Es können aber auch mindestens zwei unterschiedliche zweibindige organische Reste verwendet werden.

Beispiele gut geeigneter Polyisocyanate, die zur Herstellung der
5 blockierten Polyisocyanate (B) geeignet sind, sind acyclische aliphatische
Diisocyanate wie Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat,
Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,
Heptamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexan-
diisocyanat oder acyclische aliphatische Diisocyanate, die eine cyclische
10 Gruppen in ihrer Kohlenstoffkette enthalten, wie Diisocyanate, abgeleitet
von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von
der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und
WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-
isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-
15 Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-
1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4-
oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan. Letztere sind im Rahmen
der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer beiden ausschließlichen an
Alkylgruppen gebundenen Isocyanatgruppen trotz ihrer cyclischen
20 Gruppen zu den acyclischen aliphatischen Diisocyanaten zu zählen.

Von diesen acyclischen aliphatischen Diisocyanaten sind diejenigen von
besonderem Vorteil, die keine cyclischen Gruppen in ihrer
Kohlenstoffkette enthalten. Von diesen ist wiederum
25 Hexamethylendiisocyanat ganz besonders vorteilhaft und wird deshalb
ganz besonders bevorzugt verwendet.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate, die zur Herstellung von
blockierten Polyisocyanaten (I B) geeignet sind, sind die Oligomeren der
30 vorstehend genannten Diisocyanate, insbesondere von
Hexamethylendiisocyanat, die Isocyanurat-, Harnstoff-, Urethan-, Biuret-,

Uretdion-, Iminooxadiazindion, Carbodiimid- und/oder Allophanatgruppen enthalten. Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1 oder EP 0 531 820 A 1 bekannt oder sie werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 05 228.2 beschrieben.

10

Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, oder die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung desaktivierten Polyisocyanatpartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A 1, EP 1 013 690 A 1 und EP 1 029 879 A 1 in Betracht.

Desweiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1 beschriebenen Addukte von Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten, als Polyisocyanate in Betracht.

Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (I B) sind die aus der US-Patentschrift US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmittel, wie

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

30

- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonopropylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, 2-(-Hydroxyethoxy)phenol, 2-(Hydroxypropoxy)phenol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- iv) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- v) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vi) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- vii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- viii) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;

- ix) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 5 x) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xi) Imine wie Ethylenimin;
- 10 xii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorhexanonoxime;
- xiii) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder
15 Kaliumbisulfit;
- xiv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 20 xv) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- xvi) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Dimethylpyrazol und Succinimid oder Butyldiglykol und Trimethylolpropan.

25

Der Gehalt der Partikel (I) an blockierten Polyisocyanaten (I B) kann breit variieren und richtet sich vor allem nach der Funktionalität der Bindemittel (I A) bezüglich der thermischen Härtung, d. h. der Anzahl der hierin enthaltenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen. Der Fachmann
30 kann daher im Einzelfall den optimalen Gehalt anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche

leicht ermitteln. Vorzugsweise liegt der Gehalt an blockierten Polyisocyanaten (I B), jeweils bezogen auf die Partikel (I), bei 10 bis 70, bevorzugt 12 bis 65, besonders bevorzugt 26 bis 60, ganz besonders bevorzugt 18 bis 55 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

5

Zu Zwecken der Herstellung der neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen liegen die Partikel (I) in einer wäßrigen Dispersion (I), einer wäßrigen Emulsion (I) und/oder einer Pulverslurry (I), insbesondere einer Pulverslurry (I), vor.

10

Der Festkörpergehalt der Pulverslurry (I) kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 10 bis 80, bevorzugt 12 bis 75, besonders bevorzugt 14 bis 70, ganz besonders bevorzugt 16 bis 65 und insbesondere 18 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Pulverslurry (I).

15

Die Herstellung der Pulverslurries (I) aus den vorstehend beschriebenen Bestandteilen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt im wesentlichen wie in den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-196 13 547, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-198 14 471 A 1, DE 198 41 842 A 1 oder DE 198 41 408 A 1 im Detail beschrieben, nur daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch die nachstehend beschriebenen Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) mitverarbeitet werden können.

25

In einer ersten bevorzugten Variante der Herstellung wird von einem pigmentierten Pulverlack ausgegangen, der wie in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG „Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar 2000, durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders oder

Schneckenkneters, und Vermahlen hergestellt wird. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch weiteres Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

- 5 Aus dem Pulverlack kann anschließend durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverlack-Dispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung. Anschließend wird die Pulverslurry (I) vor ihrer weiteren Verarbeitung filtriert.

10

Es ist von Vorteil, die Pulverslurries (I) mit Hilfe des in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 15, Seite 37 bis 65, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 4, Zeile 22 bis 40, und Spalte 12, Zeile 38, bis Spalte 13, Zeile 23, beschriebenen

- 15 Sekundärdispersionsverfahren herzustellen.

Die Partikel (I) der Pulverslurries (I) können im nassen Zustand noch mechanisch zerkleinert werden, was als Naßvermahlung bezeichnet wird. Vorzugsweise werden hierbei Bedingungen angewandt, daß die

20 Temperatur des Mahlguts 70, bevorzugt 60 und insbesondere 50°C nicht überschreitet. Vorzugsweise beträgt der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses 10 bis 1.000, bevorzugt 15 bis 750 und insbesondere 20 bis 500 Wh/g.

- 25 Für die Naßvermahlung können die unterschiedlichsten Vorrichtungen angewandt werden, die hohe oder niedrige Scherfelder erzeugen.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die niedrige Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührkessel, Spalthomogenisatoren,

30 Microfluidizer oder Dissolver.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührwerksmühlen oder Inline-Dissolver.

Besonders bevorzugt werden die Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, angewandt. Von diesen sind die Rührwerksmühlen erfindungsgemäß besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Generell wird bei der Naßvermahlung die Pulverslurry (I) mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie Pumpen, den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen zugeführt und im Kreis hierüber gefahren, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht ist.

Aus energetischen Gründen ist es insbesondere von Vorteil, wenn die zu vermahlende Pulverslurry (I) nur einen Teil, vorzugsweise 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% der in ihr enthaltenen, nachstehend beschriebenen Verdicker (IV) enthält. Sofern diese Variante des bevorzugten Verfahrens angewandt wird, ist die restliche Menge an Verdicker (IV) nach der Naßvermahlung zuzusetzen.

20

Vorzugsweise wird die Herstellung der Pulverslurries (I) unter Ausschluß von aktinischer Strahlung durchgeführt, um eine vorzeitige Vernetzung oder anderweitige Schädigung der Pulverslurries (I) zu vermeiden.

25 Der weitere wesentliche Bestandteil der neuen Dual-Cure-Pulverslurries sind die Partikel (II).

Der wesentliche Bestandteil der Partikel (II) ist mindestens ein Polyurethan (II), das mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer durch

30

aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens eine dispergierende Gruppen enthält (3-in-1-System).

Vorzugsweise enthalten die Partikel (II) noch blockierte Isocyanatgruppen.

5

Die blockierten Isocyanatgruppen können in der Form von separaten blockierten Polyisocyanaten vorliegen. Diese Ausführungsform ist bevorzugt, wenn die Polyurethane (II) als 3-in-1-Systeme vorliegen. Beispiele geeigneter blockierter Polyisocyanate sind die vorstehend

10

beschriebenen. Die blockierten Isocyanatgruppen können aber auch an das Polyurethan (II) gebunden sein (4-in-1-System).

15 Es können Gemische aus 3-in-1- und 4-in-1-Systemen (II) eingesetzt werden; vorzugsweise werden indes 4-in-1-Systeme (II), denen gegebenenfalls noch zusätzliche blockierte Polyisocyanate zugesetzt werden können, eingesetzt.

20 Die Polyurethane (II) können nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyurethanchemie synthetisiert werden. Vorzugsweise werden sie aber aufgebaut aus

(II A) mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat mit einer
25 Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 6,0,

(II B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe sowie mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung,

30

- (II C) mindestens einer niedermolekularen aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen,
- 5 (II D) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer dispergierenden funktionellen Gruppe,
- (II E) mindestens einem Neutralisationsmittel für die dispergierenden funktionellen Gruppen der Verbindung D) sowie gegebenenfalls
- 10 (II G) mindestens einer von den Verbindungen B) bis E) verschiedenen Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe.

wobei die blockierten Isocyanatgruppen in die Polyurethane (II)

- 15 1. im Falle des 3-in-1-Systems durch Zugabe mindestens eines blockierten Polyisocyanats (II H) vor, während und/oder nach der Herstellung des Polyurethans (II) oder
- 20 2. im Falle des 4-in-1-Systems über die Umsetzung von mindestens einem Blockierungsmittel (II F) für Isocyanatgruppen und/oder mindestens einer Verbindung (II F) mit mindestens einer blockierten Isocyanatgruppe und einer isocyanatreaktiven Gruppe mit den isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren, die aus der
- 25 Umsetzung eines stöchiometrischen Überschusses der Verbindungen (II A) mit den Verbindungen (II B) sowie gegebenenfalls (II C) und (II G) sowie mit einer zur Dispergierbarkeit in wäßrigen Medien ausreichenden Menge an Verbindungen (II D) und (II E) resultieren,
- 30 eingeführt werden können.

Die Polyurethane . (II) sind somit selbstvernetzend und/oder fremdvernetzend (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 274 bis 276, 5 »Härtung«).

Hier und im folgenden wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen 10 ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium- 15 Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

20 Besonders gut geeignete Doppelbindungen sind beispielsweise in (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, 25 Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen enthalten. Von diesen bieten die Acrylatgruppen ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

30 Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

Vorzugsweise sind die Isocyanatgruppen mit den aus der US-Patentschrift US 4,444,954 A bekannten Blockierungsmitteln (II F) blockiert. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel (II F) sind die vorstehend beschriebenen.

5

Beispiele geeigneter dispergierender funktioneller Gruppen sind (potentiell) anionische Gruppen wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen. Sie sind in der Dispersion (II) in einer Menge vorhanden, daß eine Säurezahl von 5,0
10 bis 100, vorzugsweise 6,0 bis 90, bevorzugt 7,0 bis 80, besonders bevorzugt 8,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 9,0 bis 60 und insbesondere 10 bis 50, mg KOH/g Dispersion (II) resultiert.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (II A) sind die vorstehend
15 beschriebenen Polyisocyanate, sie für die Herstellung der blockierten Polyisocyanaten (I B) verwendet werden, oder die nachstehend beschriebenen Polyisocyanate, wie sie für die Herstellung der Urethan(meth)acrylate (III) verwendet werden.

20 Beispiele geeigneter Verbindungen (II B) mit mindestens einer, insbesondere einer, funktionellen Gruppe sowie mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
- 25
- Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole (II C), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure
30 oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester

der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder

Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.

Beispiele geeigneter niedermolekularer aliphatischer Verbindungen (II C) mit mindestens zwei, insbesondere zwei, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen sind Polyole, insbesondere Diöle, Polyamine, insbesondere Diamine, und Aminoalkohole. Üblicherweise werden die Polyole und/oder Polyamine neben den Diölen und/oder Diaminen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyurethane einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethane bei ihrer Herstellung bewirken. Für die Aminoalkohole gilt dies sinngemäß

Beispiele geeigneter Diöle (II C) sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3,

- 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3,
2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5,
2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4,
2,3-Dimethylbutandiol-2,3, Dihydroxymethylcyclohexan,
5 Bis(hydroxycyclohexyl)propan, Tetramethylcyclobutandiol, Cyclooctandiol
oder Norbonandiol.

Beispiele geeigneter Polyole (II C) sind Trimethylolethan,
Trimethylolpropan oder Glycerin, Pentaerythrit oder Homopentaerythrit
10 oder Zuckeralkohole wie Threit oder Erythrit oder Pentite wie Arabit,
Adonit oder Xylit oder Hexite wie Sorbit, Mannit oder Dulcit.

Beispiele geeigneter Diamine (II C) sind Hydrazin, Ethylendiamin,
Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-
15 Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethyl-
hexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin oder 4,4'-
Diaminodicyclohexylmethan.

Beispiele geeigneter Polyamine (II C) sind Diethylentriamin, Tri-
20 thylenetetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin.

Beispiele geeigneter Aminoalkohole (II C) sind Ethanolamin,
Diethanolamin oder Triethanolamin.

25 Von diesen Verbindungen (II C) bietet Diethanolamin besondere Vorteile
und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter Verbindungen (II D) mit mindestens einer
isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer
30 dispergierenden funktionellen Gruppe, insbesondere einer (potentiell)
anionischen Gruppe, sind Mercapto-, Hydroxy -, Amino-oder

Iminocarbonsäuren, -phosphonsäuren oder -sulfonsäuren wie Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure), Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxydecansäure, Hydroxydodecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, 5 Hydroxyethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminopropansulfonsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, 2,2-Diaminovale- 10 riansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure oder 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure. Sie werden in Mengen verwendet, daß die vorstehend beschriebenen Säurezahlen resultieren.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel (II E) für die potentiell 15 anionischen Gruppen der Verbindung (II D) sind die vorstehend beschriebenen. Vorzugsweise werden die Neutralisationsmittel in einer Menge angewandt, daß ein Neutralisationsgrad von 10 bis 150, bevorzugt 20 bis 145 und insbesondere 30 bis 140% resultiert.

20 Beispiele geeigneter Verbindungen (II G), die von den Verbindungen (II B) bis (II F) verschieden sind und eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe aufweisen, sind Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Phenol, Allylalkohol oder Ethylhexylamin. Sie werden vorzugsweise i. V. m. höherfunktionellen 25 Verbindungen (II C) verwendet, insbesondere um das Gelieren der Polyurethane (II) bei ihrer Herstellung zu vermeiden.

Die Herstellung des Polyurethans (II) kann so gesteuert werden, daß flüssige Partikel (II) resultieren. Die Teilchengröße der flüssigen Partikel 30 (II) kann über den Gehalt an Säuregruppen gesteuert werden und breit variieren. Vorzugsweise liegen die Teilchengrößen bei 50 bis 1.000 nm,

bevorzugt 100 bis 900, besonders bevorzugt 150 bis 800, ganz besonders bevorzugt 200 bis 700 und insbesondere 250 bis 600 nm.

- Vorzugsweise wird aber die Auswahl der vorstehend beschriebenen
- 5 Ausgangsprodukte, insbesondere der Ausgangsprodukte (II D) und (II A), nach Art und Menge so getroffen werden, daß über die Variation von Glasübergangstemperatur und/oder Säurezahl der Polyurethane (II) hochviskose und/oder feste, insbesondere feste, Partikel (II) resultieren.
- 10 Zu Zwecken der Herstellung der neuen wäßrigen Dual-Cure-Dispersionen liegen die Partikel (II) in der Form einer wäßrigen Dispersion (II), einer wäßrigen Emulsion (II) und/oder einer Pulverslurry (II), insbesondere einer Pulverslurry (II), vor.
- 15 Methodisch gesehen weist die Herstellung der Pulverslurries (II) aus den vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukten keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung wäßriger Polyurethandispersionen.
- 20 So wird beispielsweise in einer bevorzugten Verfahrensweise in einem ersten Verfahrensschritt mindestens eine Verbindung (II B) mit einem molaren Überschuß mindestens einer Verbindung (II A) zu einem Addukt umgesetzt, das mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen und freie Isocyanatgruppen enthält. Das Addukt wird in einem zweiten
- 25 Verfahrensschritt mit mindestens einer Verbindung (II D) und mindestens einer Verbindung (II C) zu einem Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren oder einem isocyanatgruppenfreien Polyurethan (II) umgesetzt. In einem weiteren Verfahrensschritt wird mindestens ein Neutralisationsmittel (II E) sowie gegebenenfalls mindestens eine
- 30 Verbindung (II G) zugesetzt, so daß ein partiell oder vollständig neutralisiertes Polyurethan (II) oder isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer

resultiert. Die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren werden vorzugsweise mit mindestens einer Verbindung (II G) und/oder (II C) umgesetzt, wodurch ein gegebenenfalls kettenverlängertes Polyurethan (II) gebildet wird. Vor, während und/oder nach diesem Verfahren wird
5 mindestens ein blockiertes Polyisocyanat zugesetzt. Das Polyurethan (II) und/oder das Gemisch aus Polyurethan (II) und blockiertem Polyisocyanat wird oder werden in ein wäßriges Medium überführt, wodurch die Pulverslurry (II) resultiert. Ist dem Polyurethan (II) vor seiner Dispergierung kein blockiertes Polyisocyanat zugesetzt worden, wird dies nach seiner
10 Dispergierung nachgeholt.

In einer bevorzugten Verfahrensweise wird das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltene neutralisierte Präpolymer mit einem Blockierungsmittel (II F) oder einer Verbindung (II F) umgesetzt. Sollten
15 hiernach noch freie Isocyanatgruppen vorhanden sein, werden sie vorzugsweise mit mindestens einer Verbindung (II G) und/oder (II C) umgesetzt, wodurch ein gegebenenfalls kettenverlängertes Polyurethan (II) gebildet wird. Das Polyurethan (II) wird in ein wäßriges Medium überführt, wodurch die Pulverslurry (II) resultiert. Wird noch ein blockiertes
20 Polyisocyanat zugesetzt, entsteht eine selbstvernetzende und fremdvernetzende Pulverslurry (II).

Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen sonstige gelöste feste,
25 flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines
30 Wasser handeln.

Die Pulverslurries (II) können noch der vorstehend bei den Pulverslurries (I) beschriebenen Naßvermahlung und Filtration unterzogen werden.

Die Partikel (II) sind in den Pulverslurries (II) vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf die Pulverslurry (II), 5 bis 80, bevorzugt 10 bis 70, besonders bevorzugt 15 bis 60, ganz besonders bevorzugt 20 bis 50 und insbesondere 25 bis 45 Gew.-% enthalten.

Außerdem enthalten die neuen Dual-Cure-Pulverslurries mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil (III) als dritten wesentlichen Bestandteil. Der olefinisch ungesättigte Bestandteil (III) kann in den neuen Dual-Cure-Pulverslurries in der kontinuierlichen Phase, d. h. dem wäßrigen Medium, den Partikeln (I) und/oder den Partikeln (II) vorliegen.

Der olefinisch ungesättigte Bestandteil (III) ist bis auf ggf. vorhandene technisch bedingte Spuren frei von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen. Er enthält im statistischen Mittel mehr als eine, vorzugsweise mehr als zwei, bevorzugt mehr als drei besonders bevorzugt mehr als vier, ganz besonders bevorzugt mindestens fünf und insbesondere sechs mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen bewirken nach ihrer Aktivierung mit aktinischer Strahlung die Dimerisierung, Oligomerisierung oder die Polymerisation der betreffenden olefinisch ungesättigten Gruppen.

Gut geeignete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acryloyl-, Ethacryloyl-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-

, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acryloylgruppen, insbesondere Acryloylgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

5

Bei dem erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten olefinisch ungesättigten Bestandteilen (III) handelt es sich demnach um (Meth)Acrylate.

- 10 Beispiele geeigneter (Meth)Acrylate (III) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Von diesen sind die Urethan(meth)acrylate (III) vorteilhaft und werden
- 15 deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Vorzugsweise enthält der olefinisch ungesättigte Bestandteil (III), insbesondere das Urethan(meth)acrylat (III), mindestens ein hartmachendes Segment als Molekülbaustein. Das hartmachende

20 Segment erhöht als Bestandteil dreidimensionaler polymerer Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g.

Die hartmachenden Segmente sind zwei- oder mehrbindige organische Reste. Vorzugsweise werden zweibindige organische Reste verwendet.

25 Daneben können in untergeordneten Mengen mehrbindige, insbesondere dreibindige, organische Reste eingesetzt werden, durch die die Vernetzungsdichte beeinflußt werden kann.

Beispiele gut geeigneter hartmachender Segmente sind zweibindige

30 aromatische, cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische Reste, bei denen innerhalb des olefinisch ungesättigten Bestandteils (III),

insbesondere des Urethan(meth)acrylats (III), mindestens eine verknüpfende Bindung direkt zur cycloaliphatischen und/oder aromatischen Struktureinheit führt. Vorzugsweise führen beide verknüpfenden Bindungen zu diesen Struktureinheiten.

5

Die zweibindigen cycloaliphatischen und aromatischen, insbesondere die cycloaliphatischen, Reste sind vorteilhaft und werden bevorzugt verwendet.

- 10 Beispiele geeigneter zweibindiger aromatischer Reste sind substituierte, insbesondere methylsubstituierte, oder unsubstituierte aromatische Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2- ylen, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylen, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylen .

15

- Beispiele geeigneter zweibindiger cycloaliphatischer Reste sind substituierte oder unsubstituierte, vorzugsweise unsubstituierte, Cycloalkandiyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-
20 1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4''-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl. Daneben können in
25 untergeordneten Mengen die entsprechenden Triyl-Reste angewandt werden.

Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend beschriebenen.

- 30 Grundsätzlich sind die bevorzugt verwendeten Urethan(meth)acrylate (III) herstellbar durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem

Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine, wie sie vorstehend bei den Partikeln (II) beschrieben werden, und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit
5 mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, sowie mindestens eine, insbesondere eine, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

10 Gut geeignete Doppelbindungen liegen in den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Gruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acryloylgruppen, insbesondere Acryloylgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

15

Gut geeignete Verbindungen zur Einführung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind die vorstehend beschriebenen Monomeren (a1) und (a2), insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure.

20 Die hartmachenden Segmente können sowohl über die Di- oder Polyisocyanate als auch über die Kettenverlängerungsmittel eingeführt werden.

Gut geeignete Di- und Polyisocyanate sind aromatische und
25 cycloaliphatische, insbesondere cycloaliphatische, Di- und Polyisocyanate. Als aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate werden diejenigen Di- und Polyisocyanate angesehen, worin mindestens eine Isocyanatgruppe direkt an eine aromatische oder cycloaliphatische Struktureinheit gebunden ist.

30

Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Di- oder Polyisocyanate zur Einführung der hartmachenden Segmente sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat, sowie die Oligomeren dieser Diisocyanate, insbesondere von Isophorondiisocyanat, die Isocyanurat-, Harnstoff-, Urethan-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindion-, Carbodimid- und/oder Allophanatgruppen enthalten.

Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate und Polyisocyanate sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, Naphthalin-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-diisocyanat, Propan-2,2-di(phenyl-4'-diisocyanat), Methan-di(phenyl-4'-isocyanaten) oder 1,1'-Diphenyl-4,4'-diisocyanat.

Beispiele geeigneter Kettenverlängerungsmittel zur Einführung hartmachender Segmente sind Cyclobutan-1,3-diol, Cyclopentan-1,3-diol, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diol, Cycloheptan-1,4-diol, Norbornan-1,4-diol, Adamantan-1,5-diol, Decalin-diol, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol, 1-Methylcyclohexan-2,6-diol, Dicyclohexylmethan-4,4'-diol, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diol oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4''-diol, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diol.

Vorzugsweise werden die hartmachenden Segmente über die Di- und Polyisocyanate in die Urethan(meth)acrylate (III) eingebaut.

- 5 Beispiele geeigneter Kettenverlängerungsmittel, die keine hartmachenden Segmente enthalten, werden in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, in der deutschen Patentanmeldung DE 44 21 823 A 1, Seite 7, Zeile 65, bis Seite 8, Zeile 2 bis 45, und Seite 10, Zeilen 42 bis 48, oder in der europäischen Patentanmeldung EP 0 089 497, Seite 8, Zeile 17, bis
10 Seite 9, Zeile 1, beschrieben.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmitteln, Di- bzw. Polyisocyanaten und Verbindungen mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-
15 Doppelbindung, insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate, werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1. das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den isocyanatreaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels
20 zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

2. die isocyanatreaktiven Gruppen der Verbindungen mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül,
25 insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate, in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

- 30 Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate (III) herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder

Polyisocyanats mit mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül, insbesondere ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit
5 einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Verbindung so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den isocyanatreaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt bei 2:1 liegt und das
10 Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den isocyanatreaktiven Gruppen der Verbindung 1:1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol als
15 Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit der Verbindung, insbesondere dem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin als Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden.

20

Diese verschiedenen Herstellverfahren der bevorzugt eingesetzten Urethan(meth)acrylate (III) sind beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 204 161 A 1 bekannt. Die Urethan(meth)acrylate (III) sind handelsübliche Verbindungen und werden beispielsweise unter
25 der Marke Ebecryl®1290 von der Firma UCB, Belgien, vertrieben.

Der Gehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurries an den ungesättigten polyfunktionellen Urethanen (III) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der
30 Vernetzungsdichte, die bei den aus den neuen Dual-Cure-Pulverslurries hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und

Dichtungen eingestellt werden soll. Vorzugsweise liegt der Gehalt, jeweils bezogen auf den Festkörper der neuen Dual-Cure-Pulverslurry, bei 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 45, besonders bevorzugt 3 bis 40, ganz besonders bevorzugt 4 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

5

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries können darüber hinaus noch mindestens einen Zusatzstoff (IV) enthalten. Der Zusatzstoff (IV) kann je nach seiner Funktionsweise in der kontinuierliche Phase, den Partikeln (I) und/oder den Partikeln (II) enthalten sein.

10

So können die neuen Dual-Cure-Pulverslurries pigmentiert und/oder gefüllt und/oder gefärbt sein.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Partikel (I) und/oder (II) der neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries mindestens ein Pigment und/oder mindestens einen Füllstoff (IV); d.h., die Gesamtmenge der eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) befinden sich in den Partikeln (I) und/oder (II).

20 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries pigmentfreie Partikel (I) und/oder (II) und mindestens ein pulverförmiges Pigment (IV) und/oder mindestens einen pulverförmigen Füllstoff (IV); d.h., alle Pigmente liegen als separate feste Phase vor. Für deren Teilchengröße gilt das vorstehend Gesagte
25 sinngemäß.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthalten die neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries Partikel (I) und/oder (II), die einen Teil der eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) enthalten,
30 wogegen der andere Teil der Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) als separate feste Phase vorliegt. Hierbei kann es sich bei dem in den

Partikeln (I) und/oder (II) vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d.h. um mehr als 50% der eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% in den Partikeln befinden. Hinsichtlich der Teilchengrößen gilt das vorstehend Gesagte auch hier
5 sinngemäß.

Welcher Variante der neuen pigmentierten Dual-Cure-Pulverslurries der Vorzug gegeben wird, richtet sich insbesondere nach der Natur der Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) sowie nach dem Verfahren, mit dem die
10 jeweilige neue pigmentierte Dual-Cure-Pulverslurry hergestellt wird. In den meisten Fällen bietet die erste bevorzugte Ausführungsform besondere Vorteile, weswegen sie besonders bevorzugt ist.

Geeignete Pigmente (IV) sind farb- und/oder effektgebende, elektrisch
15 leitfähige, magnetisch abschirmende und/oder fluoreszierende Pigmente oder Metallpulver. Die Pigmente (IV) können organischer oder anorganischer Natur sein.

Beispiele geeigneter Effektpigmente (IV) sind Metallplättchenpigmente wie
20 handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder
25 flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39
30 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0

283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (IV) sind

- 5 Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot,
10 Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

- 15 Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (IV) sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente,
20 Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

- Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis
25 »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-
30 Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (IV) zu (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente (IV) sind
5 Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente (IV) sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

10 Beispiele für geeignete Metallpulver (IV) sind Pulver aus Metallen und Metallegierungen, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (IV) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder
15 Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Poylamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

20

Es ist von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen (IV) wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit Calciumsulfate, oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das
25 Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (IV) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere aber Nanopartikel auf dieser Basis. Diese transparenten Füllstoffe können auch
30 in den nicht pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, wie Klarlacken, vorhanden sein.

Der Anteil der Pigmente und/oder Füllstoffe (IV) an den erfindungsgemäß zu verwendenden pigmentierten neuen Dual-Cure-Pulverslurries kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des
5 Einzelfalls, insbesondere nach dem einzustellenden Effekt und/oder dem Deckvermögen der jeweils verwendeten Pigmente und/oder Füllstoffe (IV). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,5 bis 80, bevorzugt 0,8 bis 75; besonders bevorzugt 1,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 1,2 bis 65 und insbesondere 1,3 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den
10 Festkörpergehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurry.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries können zusätzlich zu den Pigmenten und/oder Füllstoffen (IV) oder anstelle von diesen molekulardispers verteilte Farbstoffe (IV) enthalten.

15

Diese molekulardispers verteilten Farbstoffe (IV) können dabei entweder in den Partikeln (I) und/oder (II) oder in der kontinuierlichen Phase der neuen Dual-Cure-Pulverslurries vorhanden sein.

20 Sie können indes auch in den Partikeln (I) und/oder (II) und in der kontinuierlichen Phase vorliegen. Hierbei kann es sich bei dem in den Partikeln vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d.h. um mehr als 50% der eingesetzten organischen Farbstoffe (IV) handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% in den Partikeln befinden. Die Verteilung der
25 organischen Farbstoffe (IV) zwischen den Phasen kann dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, das aus der Löslichkeit der organischen Farbstoffe (IV) in den Phasen resultiert. Die Verteilung kann aber auch weit von dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegen.

30

Geeignet sind alle organischen Farbstoffe (IV), die in den neuen Dual-Cure-Pulverslurries im vorstehend geschilderten Sinne löslich sind. Gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe. Besonders gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe (IV) mit einer geringen oder nicht
5 vorhandenen Neigung zur Migration aus den aus den neuen Dual-Cure-Pulverslurries hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen
10 ermitteln.

Der Gehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurries an den molekulardispers verteilten organischen Farbstoffen (IV) kann außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Farbe und dem Buntton, der
15 eingestellt werden soll, sowie nach der Menge der gegebenenfalls vorhandenen Pigmenten und/oder Füllstoffen (IV).

Zusatzstoffe (IV), die sowohl in den pigmentierten, gefüllten und/oder gefärbten als auch in den und nicht pigmentierten, gefüllten und/oder
20 gefärbten neuen Dual-Cure-Pulverslurries vorhanden sein können sind

zusätzliche Vernetzungsmittel, wie Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch
25 „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A oder EP 0 245 700 A 1 sowie in
30 dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in

- Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden, von den blockierten Polyisocyanaten (B) verschiedene blockierte Polyisocyanate, unblockierte Polyisocyanate, wie die vorstehend beschriebenen; Isocyanato(meth)acrylate, wie sie aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1 bekannt sind; blockierte Isocyanato(meth)acrylate, wie sie beispielsweise in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 41 635.7 beschrieben werden; und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie aus den Patentschriften US 4,939,213 A, US 5,084,541 A, US 5,288,865 A oder EP 0 604 922 A bekannt sind;
- sonstige strahlenhärtbare Bestandteile, wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, von den ungesättigten polyfunktionellen Urethanen (C) verschiedene Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate;
- zusätzliche übliche und bekannte Bindemittel, die von den erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A 1) und (A 2) verschieden sind, wie oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in

- der Patentschrift DE 197 36 535 A 1 beschriebenen; Polyester, die in den Patentschriften DE 40 09 858 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester; Polylactone; Polycarbonate; Polyether; Epoxidharz-Amin-Addukte; (Meth)Acrylatdiole; partiell verseifte Polyvinylester; Polyurethane und acrylierte Polyurethane, insbesondere die in den Patentanmeldungen EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 730 613 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen; oder Polyharnstoffe;
- 10 - lacktypische Additive, wie thermisch härtbare Reaktivverdünner (vgl. die deutschen Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1) oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 491), niedrig
- 15 siedende organische Lösemittel und/oder hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“), UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren, Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive, wie ionische und/oder nichtionische Verdicker; oder Flammenschutzmittel. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch
- 20 »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.
- 25

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries enthalten vorzugsweise nichtionische und ionische Verdicker (IV). Hierdurch wird der Neigung der vergleichsweise großen festen und/oder hochviskosen Partikel zur Sedimentation wirksam begegnet.

30

Beispiele nichtionischer Verdicker (IV) sind Hydroxyethylcellulose und Polyvinylalkohole.

- 5 Sogenannte nichtionische Assoziativ-Verdicker (IV) sind in vielfältiger Auswahl ebenfalls am Markt verfügbar. Sie bestehen in der Regel aus wasserverdünnbaren Polyurethanen, die Reaktionsprodukte von wasserlöslichen Polyetherdiolen, aliphatischen Diisocyanaten und monofunktionellen hydroxylierten Verbindungen mit organophilem Rest
10 sind.

Ebenfalls kommerziell erhältlich sind ionische Verdicker (IV). Diese enthalten üblicherweise anionische Gruppen und basieren insbesondere auf speziellen Polyacrylatharzen mit Säuregruppen, die teilweise oder
15 vollständig neutralisiert sein können.

Beispiele geeigneter Verdicker (IV) sind aus dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 31 bis 65, oder aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018 A 1,
20 Seite 12, Zeile 44, bis Seite 14, Zeile 65, DE 198 41 842 A 1 oder 198 35 296 A 1 bekannt.

Für die neuen Dual-Cure-Pulverslurries ist es vorteilhaft, daß beide der vorstehend beschriebenen Verdicker-Typen (IV) hierin enthalten sind. Die
25 Menge der zuzusetzenden Verdicker und das Verhältnis von ionischem zu nichtionischem Verdicker richtet sich nach der gewünschten Viskosität der erfindungsgemäß Slurry, die wiederum von der benötigten Absetzstabilität und den speziellen Bedürfnissen der Spritzapplikation vorgegeben werden. Der Fachmann kann daher die Menge der Verdicker und das
30 Verhältnis der Verdicker-Typen zueinander anhand einfacher

Überlegungen gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Vorversuchen ermitteln.

Vorzugsweise wird ein Viskositätsbereich von 50 bis 1.500 mPas bei einer Scherrate von 1.000 s^{-1} und von 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1} sowie von 180 bis 12.000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1} eingestellt.

Dieses als „strukturviskos“ bekannte Viskositätsverhalten beschreibt einen Zustand, der einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplikation und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung trägt: Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen der neuen Dual-Cure-Pulverslurries in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nehmen die neuen Dual-Cure-Pulverslurries einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, daß die nach der Applikation auf den zu beschichtenden, zu verklebenden und/oder abzudichtenden Substraten befindlichen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe oder -Dichtungsmassen eine verringerte Neigung zum Ablaufen an senkrechten Flächen („Läuferbildung“) zeigen. In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, daß ein Absetzen der festen und/hochviskosen Partikel größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten neuen Dual-Cure-Pulverslurries gewährleistet ist.

Für die Verwendbarkeit der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (IV) ist es wesentlich, daß sie die Glasübergangstemperatur T_g oder die Mindestfilmbildetemperatur (MTF) (vgl. Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, S. 391,

»Mindestfilmbildetemperatur«) der Partikel (I) und/oder (II) der neuen Dual-Cure-Pulverslurries nicht so weit erniedrigen, daß sie koagulieren.

Der Festkörpergehalt der neuen Dual-Cure-Pulverslurries kann sehr breit
5 variieren. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 10 bis 80, bevorzugt 12 bis 75, besonders bevorzugt 14 bis 70, ganz besonders bevorzugt 16 bis 65 und insbesondere 18 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die neue Dual-Cure-Pulverslurry.

- 10 Ebenso kann das Verhältnis von Pulverslurry (I) zu Pulverslurry (II) breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Dabei kann die Pulverslurry (I) im Überschuß über die Pulverslurry (II) eingesetzt werden. Der umgekehrte Fall ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Pulverslurry (I) zu Pulverslurry (II) bei 10 : 1 bis 1 : 5,
15 bevorzugt 7 : 1 bis 1 : 4 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 3.

Die Herstellung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries erfolgt zweckmäßigerweise durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Pulverslurries (I) und (II) in den gewünschten Mengenverhältnissen in
20 geeigneten Mischaggregaten, wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen, statische Mischer, Zahnkranzdispersatoren oder Extruder, unter dem Ausschluß aktinischer Strahlung.

Die neuen Dual-Cure-Pulverslurries eignen sich hervorragend als Dual-
25 Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung

Die neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden,
30 elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden oder fluoreszierenden Beschichtungen, wie Füllerlackierungen, Basislackierungen,

Unidecklackierungen oder Kombinationseffektschichten, oder von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klebstoffe sind hervorragend für die Herstellung von Klebschichten, und die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Dichtungsmassen sind hervorragend für die Herstellung von Dichtungen geeignet.

Ganz besondere Vorteile resultieren bei der Verwendung der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe als Klarlacke für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen. Insbesondere werden die neuen Dual-Cure-Klarlacke zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach dem naß-in-naß Verfahren verwendet, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man die resultierende Basislacksschicht, ohne sie auszuhärten, trocknet und mit einer Klarlacksschicht überschichtet. Anschließend werden die beiden Schichten gemeinsam gehärtet.

Methodisch weist die Applikation der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und Dichtungsmassen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air- Heißspritzen. Vorzugsweise erfolgt die Applikation unter Ausschluß von Tageslicht, um eine vorzeitige Vernetzung der neuen Dual-Cure-Pulverslurries zu verhindern.

- Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die gemeinsame Anwendung von aktinischer Strahlung und Hitze bei der Härtung der hierauf befindlichen Dual-Cure-Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.
- 10 Demnach sind die neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen nicht nur für Anwendungen auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung und Kraftfahrzeugreparaturlackierungen hervorragend geeignet, sondern kommen auch für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Bauwerken im Innen- und
- 15 Außenbereich und von Türen, Fenstern und Möbeln, für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie für die Lackierung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, in Betracht. Im Rahmen der industriellen
- 20 Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben oder das Abdichten praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch, wie Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen, oder elektrotechnische Bauteile, wie Motorwicklungen oder
- 25 Transformatorwicklungen (elektrische Wickelgüter).

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch

30 kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten

und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

5

Auch die thermische Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden, wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

10

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen in Betracht. Weitere Beispiele geeigneter

15 Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben. Vorzugsweise wird eine UV-Durchlaufanlage der Firma IST verwendet.

- 20 Die resultierenden Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-, Wasser- und Witterungsbeständigkeit auf. Insbesondere
- 25 sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Außerdem sind hart, flexibel und kratzfest. Sie weisen eine hervorragende Zwischenschichthaftung und eine gute bis sehr gute Haftung zu Kraftfahrzeugreparaturalackierungen und zu Kraftfahrzeug-Serienreparaturalackierungen auf. Bekanntermaßen werden bei der
- 30 Kraftfahrzeug-Serienreparaturalackierung die fertig lackierten Karosserien

noch einmal insgesamt mit den Originalsserienlackierungen (OEM) überlackiert.

Die Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer
5 haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen.

Desgleichen dichten die Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie
10 eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen sogar i. V. m. der Einwirkung aggressiver Chemikalien aufweisen.

Es ist aber ein ganz wesentlicher Vorteil der neuen Dual-Cure-
15 Pulverslurries und der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung
20 Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auch nicht mehr leicht
25 durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt.

Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer neuen Beschichtung beschichtet, mit
30 mindestens einer neuen Klebschicht verklebt und/oder mit mindestens einer neuen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften

anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

Beispiele

5

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats (I A 1)

10 In einem geeigneten Laborreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer, Stickstoffeinleitungsrohr und zwei Zulaufgefäßen, wurden 895 Gewichtsteile Gewichtsteile Methylethylketon vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden aus dem ersten Zulaufgefäß eine Monomermischung aus 424 Gewichtsteilen
15 Ethylhexylacrylat, 95 Gewichtsteilen Styrol, 257 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 143 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 34 Gewichtsteilen Acrylsäure während vier Stunden und aus dem zweiten Zulaufgefäßen eine Lösung aus 95 Gewichtsteilen tert-Butylperoxyethylhexanoat und 57 Gewichtsteilen Methylethylketon
20 während viereinhalb Stunden gleichmäßig unter Rühren zudosiert. Mit dem Beginn der Zuläufe wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des zweiten Zulaufs (Initiatorzulauf) wurde die Reaktionsmischung noch während zwei Stunden bei 80 °C nachpolymerisiert. Es resultierte eine Lösung des
25 Methacrylatcopolymerisats (A 1) mit einem Festkörpergehalt von 52 Gew.-% (eine Stunde/130 °C) mit einer Säurezahl von 24,3 mg KOH/g Festkörper und einer Hydroxylzahl von 175 mg KOH/g Festkörper. Das Methacrylatcopolymerisat (I A 1) wies eine Glasübergangstemperatur Tg von -22 °C auf.

30

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats (I A 2)

Herstellbeispiel 1 wurde wiederholt, nur daß 889 Gewichtsteile
5 Methylethylketon vorgelegt und als Initiatorzulauf eine Lösung aus 66
Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat und 87 Gewichtsteilen
Methylethylketon während 6,5 Stunden und als Monomerzulauf eine
Monomermischung aus 146 Gewichtsteilen Styrol, 459 Gewichtsteilen
tert.-Butylacrylat, 219 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 583
10 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat und 51 Gewichtsteilen
Acrylsäure zudosiert wurden. Es resultierte eine Lösung des
Methacrylatcopolymerisats (A 2) mit einem Festkörpergehalt von 58,6
Gew.-% (eine Stunde/130 °C) mit einer Säurezahl von 27,5 mg KOH/g
Festkörper und einer Hydroxylzahl von 156 mg KOH/g Festkörper. Das
15 Methacrylatcopolymerisat (I A 2) wies eine Glasübergangstemperatur T_g
von +65 °C auf.

Herstellbeispiel 3

20 Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats (I B)

In einem geeigneten Laborreaktor, ausgerüstet mit Rührer,
Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 1068
Gewichtsteile eines Trimeren vom Isocyanurattyp von
25 Hexamethylendiisocyanat (Desmodur ® N 3300 der Firma Bayer AG) und
380 Gewichtsteile Methylethylketon vorgelegt und langsam auf 40 °C
erhitzt. Anschließend wurden insgesamt 532 Gewichtsteile 3,5-
Dimethylpyrazol portionsweise derart hinzugegeben, daß die Temperatur
der Reaktionsmischung nicht höher als 80 °C stieg. Die
30 Reaktionsmischung wurde solange 80 °C gehalten, bis kein freies
Isocyanat mehr nachweisbar war, und anschließend abgekühlt. Die

resultierende Lösung des blockierten Polyisocyanats (I B) wies einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% auf.

Herstellbeispiel 4

5

Die Herstellung eines weiteren blockierten Polyisocyanats (I B)

837 Teile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat versetzt. Sodann ließ man eine Lösung aus 168 Teilen Trimethylolpropan und 431 Teilen Methylethylketon langsam zulaufen. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur an. Nachdem 80 °C erreicht waren, wurde die Temperatur durch äußere Kühlung konstant gehalten, und der Zulauf wurde gegebenenfalls leicht gedrosselt. Nach Ende des Zulaufs hielt man noch für ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur, bis der Isocyanatgehalt des Festkörpers 15,7 % (bezogen auf NCO-Gruppen) erreicht hatte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C gekühlt, und es wurde eine Lösung von 362 Teilen 3,5-Dimethylpyrazol in 155 Teilen Methylethylketon innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch sich durch die Exothermie auf 80 °C erwärmt hatte, hielt man die Temperatur für 30 Minuten konstant, bis der NCO-Gehalt auf kleiner 0,1 % abgesunken war. Sodann fügte man 47 Teile n-Butanol zu der Reaktionsmischung hinzu, hielt für weitere 30 Minuten bei 80 °C und trug sie nach kurzer Kühlung aus.

25

Das Reaktionsprodukt wies einen Festgehalt von 69,3 % (1h bei 130 °C) auf.

Herstellbeispiel 5

30

Die Herstellung der Pulverslurry (I)

In einem geeigneten Rührgefäß aus Glas, ausgerüstet mit einem Schnellrührer, wurden 200 Gewichtsteile der Lösung des Methacrylatcopolymerisats (I A 1) gemäß Herstellbeispiel 1, 181
5 Gewichtsteile der Lösung des Methacrylatcopolymerisats (I A 2) gemäß Herstellbeispiel 2, 169 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats (I B) des Herstellbeispiels 3, 83 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats (I B) des Herstellbeispiels 4 und 9 Gewichtsteile Dimethylethanolamin eingewogen und intensiv miteinander
10 vermischt.

Zu dieser organischen Phase wurden 658 Gewichtsteile Wasser langsam unter Rühren zugegeben. Das Methylethylketon wurde anschließend unter Vakuum bei maximal 35 °C abdestilliert.

15

Die Pulverslurry (I) wurde durch Zugabe von 3,0 Gewichtsteilen Acrysol ® RM-8W (handelsüblicher Assoziativverdicker) und, 0,8 Gewichtsteilen Viskalex ® HV 30 (handelsüblicher ionischer Verdicker) komplettiert.

20 Herstellbeispiel 6

Die Herstellung der Dispersion (II)

25 6.1 Die Herstellung eines Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat

Die Herstellung des Allophanats erfolgte gemäß der deutschen Patentschrift DE 198 60 041 A 1, Experimenteller Teil 1.1, Produkt Nr. 6. Hierzu wurde Hexamethylendiisocyanat unter Stickstoffbedeckung mit 40
30 Mol-% (bezogen auf das Isocyanat) 2-Hydroxyethylacrylat vermischt und auf 80°C erwärmt. Nach Zugabe von 200 Gew.-ppm (bezogen auf das

Isocyanat) N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat wurde die Reaktionsmischung langsam auf 120°C erhitzt und bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. Bei einem Isocyanatgehalt der Reaktionsmischung von 13,5 Gew.-% wurde die Reaktion durch
5 Zugabe von 250 Gew.-ppm (bezogen auf das Isocyanat) Di(2-ethylhexyl)phosphat gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde dann im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2,5 mbar von nichtumgesetztem Hexamethyldiisocyanat befreit. Das resultierende Allophanat hatte nach der Destillation einen Isocyanatgehalt von 13,5 Gew.-% und eine
10 Viskosität von 810 mPas bei 23°C.

6.2 Die Herstellung eines isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren

In einem Rührkessel wurden 100 Gewichtsteile des vorstehend
15 beschriebenen Allophanats (vgl. Ziff. 6.1), 0,13 Gewichtsteile 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol und 0,1 Gewichtsteile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Nach dem Zumischen von 0,02 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat von 17,5 Gewichtsteilen 3,5-Dimethylpyrazol wurde das Reaktionsgemisch während drei Stunden bei 70 °C gerührt.

20

6.3 Die Herstellung der Dispersion (II)

Zu dem gemäß Ziff. 6.2 resultierenden Reaktionsgemisch wurden 3,3
Gewichtsteile Thioglykolsäure hinzugegeben. Danach wurde das
25 Reaktionsgemisch während weiteren drei Stunden bei 70°C gerührt und hiernach abgekühlt. Der Gehalt an freien Isocyanatgruppen betrug hiernach 3 Gew.-%. Nach dem Zumischen von 9,6 Gewichtsteilen Diethanolamin, 4,4 Gewichtsteilen Triethylamin (entsprechend einem Neutralisationsgrad von 120%), wurde das Reaktionsgemisch in 168
30 Gewichtsteilen Wasser dispergiert. Es resultierte eine stabile Dispersion (II) mit einem Festkörpergehalt von 43 Gew.-%.

Herstellbeispiel 7

Die Herstellung einer Mischung aus der Dispersion (II) und einem 5 Urethanacrylat (II)

Die Dispersion (II) des Herstellbeispiels 6 wurde mit 32,6 Gewichtsteilen eines aliphatischen Urethanacrylats auf der Basis von Isophorondiisocyanat mit 6 Acrylatgruppen im Molekül (Ebecryl ® 1290
10 der Firma UCB, Belgien), 0,2 Gewichtsteilen Byk ® 348 (handelsübliches Tensid auf Siliconbasis der Firma Byk Chemie), 0,2 Gewichtsteilen Byk ® 380 (handelsübliches Verlaufmittel der Firma Byk Chemie), 0,04 Gewichtsteilen Byk ® 307 (handelsübliches Antikrateradditiv der Firma Byk Chemie) und 0,15 Gewichtsteilen Acrysol ® RM8 (handelsüblicher
15 Assoziativverdicker der Firma Rhom & Haas) versetzt. Die resultierende Mischung wurde mit Hilfe eines Labor-Dissolvers vermischt und homogenisiert.

Beispiel 1

20

Die Herstellung der neuen Dual-Cure-Pulverslurry

750 Gewichtsteile der Pulverslurry (I) des Herstellbeispiels 5, 250
Gewichtsteile der Mischung des Herstellbeispiels 7 und 30 Gewichtsteile
25 einer Photoinitiatormischung aus Lucirin ® TPO und Irgacure ® 184 in Gewichtsverhältnis 5 : 1 wurden mit Hilfe eines Labor-Dissolvers vermischt und homogenisiert. Nach ihrer Herstellung ließ man die neuen Dual-Cure-Pulverslurry vor der Applikation einen Tag lang ruhen. Sie ließ sich problemlos applizieren. Die neue Dual-Cure-Pulverslurry war darüber
30 hinaus lagerstabil.

Beispiel 2

Die Herstellung einer farbgebenden Mehrschichtlackierung unter Verwendung der neuen Dual-Cure-Pulverslurry

5

Die neue Dual-Cure-Pulverslurry des Beispiels 1 wurde pneumatisch mit einer Fließbecherpistole auf Stahlbleche appliziert, die mit einem schwarzen Wasserbasislack vorlackiert waren. Die Naßschichtdicke der applizierten Schichten lag bei 30 bis 40 µm. Nach einer Abluftzeit von 5

10 Minuten bei 23 °C wurden die applizierten Schichten sowohl unter Dual-Cure-Bedingungen als auch unter rein thermischen Bedingungen zur Simulation der Härtung in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate gehärtet.

- 15 Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Binder und der Firma Heraeus verwendet. Der angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Umluft.

- Die Strahlenhärtung wurde mit einer UV-Durchlaufanlage der Firma IST
- 20 durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte unter atmosphärischer Luft. Die Strahlungsdosis wurde mit einem handelsüblichen Dosimeter unmittelbar vor der Härtung ermittelt und gegebenenfalls durch die Veränderung der Bandgeschwindigkeit variiert. Die Strahlungsquelle war eine
- 25 Quecksilbermitteldruckdampf lampe.

- Um den kontinuierlichen Dual-Cure-Lackier- und Härtungsprozeß bei der Herstellung von PKW zu simulieren, wurden die beschichteten Stahlbleche innerhalb kürzester Zeit (maximal zehn Sekunden) vom
- 30 Umluftofen, der auf 120 °C temperiert war, in die UV-Durchlaufanlage überführt. Die unter diesen Bedingungen auftretende Abkühlung der

beschichteten Stahlblech wurde mit einem Kontaktthermometer gemessen. Sie lag bei maximal 20 °C.

Bei der Dual-Cure-Härtung wurden die folgenden Bedingungen
5 angewandt:

- Trocknung: 10 Minuten bei Raumtemperatur, 5 Minuten bei 60 °C, 7 Minuten bei 120 °C; UV-Härtung: Dosis 3 J/cm²; thermische Härtung: 30 Minuten bei 155 °C.

10

Bei der rein thermischen Härtung wurden die folgenden Bedingungen angewandt:

- Trocknung: 10 Minuten bei Raumtemperatur, 5 Minuten bei 60 °C,
15 7 Minuten bei 120 °C; Härtung: 30 Minuten bei 155 °C.

Die Kratzbeständigkeit der resultierenden Mehrschichtlackierungen wurde mit Hilfe des in der Fachwelt bekannten Amtec-Kistler-Tests bestimmt. Verwendet wurden 1,5 g/l Quarzfeinstmehl Sikron SH 200. Es wurde der
20 Glanzgradverlust bei 20° nach Reinigung mit Waschbenzin gemessen.

Die Chemikalienbeständigkeit wurde mit Hilfe des in der Fachwelt bekannten Gradientenofentests nach DaimlerChrysler PBODDC371 bestimmt. Es wurden die Temperaturen registriert, ab denen die
25 applizierten Chemikalien sichtbare Beschädigungen in den Mehrschichtlackierungen hinterließen.

Die Ergebnisse der Tests finden sich in der Tabelle.

30 Die Ergebnisse der Tabelle untermauern, daß die neue Dual-Cure-Pulverslurry auch in den Schattenzonen (simuliert durch die rein

thermische Härtung) Beschichtungen lieferte, deren Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit derjenigen von Beschichtungen außerhalb der Schattenzonen nahekamen.

5 Tabelle: Kratzbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit der neuen Mehrschichtlackierungen

	Härtungsmethode	Pankreatin	Glanzgradverlust			
			Schwefelsäure	Baumharz	Wasser	
10						
	Dual-Cure	15	< 37	67	< 37	52
15	Thermisch	23	< 37	< 37	75	< 37

**Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare wäßrige
Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Patentansprüche

5

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare wäßrige
Dispersionen, enthaltend

10

(I) flüssige, hochviskose und/oder feste, unter Lagerungs- und
Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel,
enthaltend

15

(I A) ein Bindemittel, das frei ist von Kohlenstoff-
Kohlenstoff-Doppelbindungen, die mit aktinischer
Strahlung aktivierbar sind, enthaltend mindestens ein
(Meth)Acrylatcopolymerisat (I A) mit im statistischen
Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven
funktionellen Gruppe und mindestens einer
dispergierenden funktionellen Gruppe, und

20

(I B) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat;

25

(II) flüssige, hochviskose und/oder feste, unter Lagerungs- und
Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel,
enthaltend mindestens ein Polyurethan (II) mit mindestens
einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, mindestens
einer funktionellen Gruppe mit mindestens einer mit
aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung sowie
mindestens einer dispergierenden funktionellen Gruppe,

30

sowie

- (III) mindestens einen olefinisch ungesättigten Bestandteil, der frei ist von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül enthält.
- 5
2. Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)Acrylatcopolymerisate (I A) eine Glasübergangstemperatur Tg von -40 bis +70 °Celsius haben.
- 10
3. Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (I A)
- 15 (I A 1) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisats mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe im Molekül und einer Glasübergangstemperatur Tg unterhalb der Raumtemperatur und
- 20 (I A 2) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe im Molekül und einer Glasübergangstemperatur Tg oberhalb der Raumtemperatur
- 25 enthält.
4. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das blockierte Polyisocyanat (I B) mindestens ein weiches, flexibilisierendes Segment im Molekül enthält, das als
- 30

Bestandteil dreidimensionaler polymerer Netzwerke deren Glasübergangstemperatur T_g erniedrigt.

5. Dispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das weiche, flexibilisierende Segment aus der Gruppe, bestehend aus

(i) substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkandiy-Resten mit 4 bis 20, Kohlenstoffatomen;

(ii) zweibindigen Polyesterresten mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(C(O)-(CHR^1)_m-CH_2-O)-$, worin der Index m 4 bis 6 und der Substituent R^1 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest bedeutet, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält;

(iii) zweibindigen linearen Polyetherresten der allgemeinen Formel $-(O-(CHR^2)_o-)_pO-$, wobei der Substituent R^2 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist und der Index o = 2 bis 6, und der Index p = 2 bis 100;

(iv) linearen zweibindigen Siloxanresten,

(v) zweibindigen hydrierten Polybutadien- und Polyisoprenresten;

- (vi) zweibindigen Resten von statistischen oder alternierenden Butadien-Isopren-Copolymerisaten und Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisaten sowie
- 5 (vii) zweibindigen Resten von Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisaten,
- ausgewählt wird.
- 10 6. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel (II) blockierte Polyisocyanatgruppen enthalten.
7. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane (II) aufgebaut sind aus
- 15 (II A) mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 6,0,
- 20 (II B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe sowie mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung,
- (II C) mindestens einer niedermolekularen aliphatischen
- 25 Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen,
- (II D) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens
- 30 einer dispergierenden funktionellen Gruppe,

- (II E) mindestens einem Neutralisationsmittel für die dispergierenden funktionellen Gruppen der Verbindung D) sowie gegebenenfalls
- 5 (II G) mindestens einer von den Verbindungen B) bis E) verschiedenen Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe.
8. Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 blockierten Isocyanatgruppen in die Polyurethane (II)
1. durch Zugabe mindestens eines blockierten Polyisocyanats (II H) vor, während und/oder nach der Herstellung des Polyurethans (II) oder
- 15 2. über die Umsetzung von mindestens einem Blockierungsmittel (II F) für Isocyanatgruppen und/oder mindestens einer Verbindung (II F) mit mindestens einer blockierten Isocyanatgruppe und einer isocyanatreaktiven Gruppe mit den isocyanatgruppenhaltigen
20 Polyurethanpräpolymeren, die aus der Umsetzung eines stöchiometrischen Überschusses der Verbindungen (II A) mit den Verbindungen (II B) sowie gegebenenfalls (II C) und (II G) sowie mit einer zur Dispergierbarkeit in wäßrigen Medien ausreichenden Menge an Verbindungen (II D) und (II E)
25 resultieren,
- einführbar sind.
- 30 9. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der olefinisch ungesättigte Bestandteil (III)

mindestens ein hartes Segment im Molekül enthält, das als Bestandteil dreidimensionaler polymerer Netzwerke deren Glasübergangstemperatur erhöht.

- 5 10. Dispersionen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hartmachenden Segmente aus der Gruppe, bestehend aus zwei- und mehrbindigen aromatischen und cycloaliphatischen Resten, ausgewählt werden.
- 10 11. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der olefinisch ungesättigte Bestandteil (III) in den Partikeln (I), den Partikeln (II) und/oder der kontinuierlichen Phase der Dispersionen vorliegt.
- 15 12. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatreaktiven Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol- sowie primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt werden.
- 20 13. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-
25 Einzelbindungen oder -Doppelbindungen verwendet werden.
14. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in (Meth)Acryloyl-, Ethacryloyl-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-,
30 Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen;

Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vorliegen.

5

15. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den dispergierenden funktionellen Gruppen um (potentiell) anionische Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, handelt

10

16. Verfahren zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

- (1) mindestens eine wäßrige Dispersion (I), enthaltend mindestens eine Art von Partikeln (I), herstellt,

20

- (2) mindestens eine wäßrige Dispersion (II), enthaltend mindestens eine Art von Partikeln (II), herstellt und

- (3) die wäßrigen Dispersionen (I) und (II) miteinander vermischt,

25

mit der Maßgabe, daß das olefinisch ungesättigte polyfunktionelle Urethan (III) in die Partikeln (I), die Partikel (II) und/oder die kontinuierliche Phase eingearbeitet wird.

17. Verwendung der Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.

30

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe als Klarlacke und/oder als farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Klarlackierungen, ein- und der mehrschichtiger, farb- und/oder
5 effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen und Kombinationseffektschichten verwendet werden.
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Fenstern oder Türen und der industriellen Lackierung,
15 inklusive Coil Coating, Container Coating, der Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und der Beschichtung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/16 C09D5/02 C08G18/80 C08G18/08 C08G18/78
C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 08 013 A (BASF COATINGS AG) 31 August 2000 (2000-08-31) cited in the application claim 1; example 1	1-19
A	DE 199 04 317 A (BASF COATINGS AG) 10 August 2000 (2000-08-10) claim 1; example 1	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2002

Date of mailing of the international search report

16/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03176

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19908013	A	31-08-2000	DE 19908013 A1	31-08-2000
			AU 2667400 A	14-09-2000
			BR 0008428 A	29-01-2002
			WO 0050518 A1	31-08-2000
			EP 1155091 A1	21-11-2001
DE 19904317	A	10-08-2000	DE 19904317 A1	10-08-2000
			BR 0007777 A	05-02-2002
			WO 0044839 A1	03-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03176

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C09D175/16 C09D5/02 C08G18/80 C08G18/08 C08G18/78 C08G18/62	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7	C09D C08G	
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 08 013 A (BASF COATINGS AG) 31. August 2000 (2000-08-31) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1	1-19
A	DE 199 04 317 A (BASF COATINGS AG) 10. August 2000 (2000-08-10) Anspruch 1; Beispiel 1	1-19
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. Juli 2002		16/07/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19908013	A	31-08-2000	DE	19908013 A1	31-08-2000
			AU	2667400 A	14-09-2000
			BR	0008428 A	29-01-2002
			WO	0050518 A1	31-08-2000
			EP	1155091 A1	21-11-2001
DE 19904317	A	10-08-2000	DE	19904317 A1	10-08-2000
			BR	0007777 A	05-02-2002
			WO	0044839 A1	03-08-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.